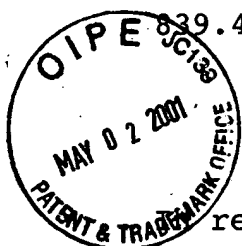


0300

~~0400~~  
~~0400~~

PATENT APPLICATION

W



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

re Application of: )  
: Examiner: Unassigned  
TOMOYA YAMAMOTO, ET AL. )  
: Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: 09/804,191 )  
: Filed: March 13, 2001 )  
: For: PROCESS FOR PRODUCING AN )  
ELECTRODE MATERIAL FOR A :  
RECHARGEABLE LITHIUM )  
BATTERY, AN ELECTRODE :  
STRUCTURAL BODY FOR A )  
RECHARGEABLE LITHIUM :  
BATTERY, PROCESS FOR )  
PRODUCING SAID ELECTRODE :  
STRUCTURAL BODY, A )  
RECHARGEABLE LITHIUM :  
BATTERY IN WHICH SAID )  
ELECTRODE STRUCTURAL :  
BODY IS USED, AND A )  
PROCESS FOR PRODUCING :  
SAID RECHARGEABLE )  
LITHIUM BATTERY : May 1, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the  
International Convention and all rights to which they are  
entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following  
Japanese Priority Application: JP 2000-069100, filed on March  
13, 2000.

A certified copy of the priority document is  
enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicants

Registration No. 42,667

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 165659 v 1



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 3月13日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-069100

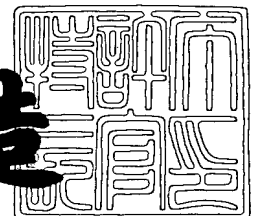
出 願 人  
Applicant (s):

キヤノン株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3028300

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 4144101  
 【提出日】 平成12年 3月13日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 H01M 10/00  
 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極材の製造方法、リチウム二次電池用電極構造体及びリチウム二次電池及びそれらの製造方法

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 山本 智也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 梅山 浩哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 川上 総一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100091144

【弁理士】

【氏名又は名称】 荻上 豊規

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 072384

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703872

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用電極材の製造方法、リチウム二次電池用電極構造体及びリチウム二次電池及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンのインターカレーション反応及びデインターカレーション反応を利用した二次電池に使用する電極材の製造方法であって、

(1) 電気化学的にリチウムと合金を形成する金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物と、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物と、錯化剤とを溶媒に混合して混合液を得る工程、

(2) 該混合液に還元剤を混合して混合物を得る工程、及び

(3) 該混合物中の前記還元剤を酸化し、リチウムと合金を形成する金属の金属イオン及び遷移金属イオンを還元して、金属を析出させる工程、  
の少なくとも前記(1)乃至(4)の工程を順次行うことを特徴とする電気化学的にリチウムと合金を形成できる非晶質合金材料からなる前記電極材の製造方法。

【請求項2】 前記合金材料が、非晶質金属を含有する粉末状のものである請求項1に記載の電極材の製造方法。

【請求項3】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、メインピークの半値幅が $0.2^\circ$ 以上のものである請求項2に記載の電極材の製造方法。

【請求項4】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、メインピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上のものである請求項2に記載の電極材の製造方法。

【請求項5】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が $0.2^\circ$ 以上のものである請求項2乃至4のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項6】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta=25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上のものである請求項2乃至4のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項7】 前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさ

が50nm以下である粒子を含有するものである請求項2に記載の電極材の製造方法。

【請求項8】 前記非晶質金属を含有する前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが20nm以下である粒子を含有するものである請求項2に記載の電極材の製造方法。

【請求項9】 前記リチウムと合金を形成する金属は、Bi, In, Pb, Si, Ag, Sr, Ge, Zn, Sn, Cd, Sb, Tl、及びHgからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなるものである請求項1又は2に記載の電極材の製造方法。

【請求項10】 前記リチウムと合金を形成する金属が、Bi, In, Pb, Zn, Sn, Sb、及びTlからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなるものである請求項1又は2に記載の電極材の製造方法。

【請求項11】 前記リチウムと合金を形成する金属は、実質的にSnからなるものである請求項1又は2に記載の電極材の製造方法。

【請求項12】 前記合金材料は、非化学量論組成の非晶質 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ 合金を含有するものである請求項11に記載の電極材の製造方法。（該式 $\text{Sn} \cdot \text{A} \cdot \text{X}$ の中、Aは遷移金属の少なくとも一種を示し、XはB、C、N、O、P及びSからなる群から選ばれる少なくとも一種を示す。但し、Xは含有されていなくてもよい。また、前記式の各原子の原子数について、 $\text{Sn} / (\text{Sn} + \text{A} + \text{X}) = 20 \sim 80$ 原子%の関係を持つ。）

【請求項13】 前記遷移金属は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta、及びWからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなるものである請求項1及至12のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項14】 前記遷移金属は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt、及びAuからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなるものである請求項1及至12のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項15】 前記遷移金属は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, 及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなるものである請求項1及至12のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項16】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta=25^{\circ}\sim50^{\circ}$ の範囲に現れるピークの半値幅が $0.2^{\circ}$ 以上のものである請求項12に記載の電極材の製造方法。

【請求項17】 前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において、 $2\theta=25^{\circ}\sim50^{\circ}$ の範囲に現れるピークの半値幅が $0.5^{\circ}$ 以上のものである請求項12に記載の電極材の製造方法。

【請求項18】 前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが50nm以下である粒子を含有するものである請求項12に記載の電極材の製造方法。

【請求項19】 前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが20nm以下である粒子を含有するものである請求項12に記載の電極材の製造方法。

【請求項20】 前記合金材料は、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim2\mu\text{m}$ の範囲である粒子を含有するものである請求項1及至19のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項21】 前記合金材料は、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim1\mu\text{m}$ の範囲である粒子を含有するものである請求項1及至19のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項22】 前記合金材料は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものである請求項1及至19記載のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項23】 前記合金材料は、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものである請求項1及至19のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項24】 前記リチウムと合金を形成する金属の化合物は、前記溶媒に可溶なものである請求項1及至23のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項25】 前記リチウムと合金を形成する金属の化合物は、該金属の塩酸塩、硫酸塩 及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩である請求項



1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 2 6】 前記リチウムと合金を形成する金属の化合物は、 $\text{Sn}$  の塩酸塩、硫酸塩及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩である請求項 1 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 2 7】 前記遷移金属の化合物は、前記溶媒に可溶なものである請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 2 8】 前記遷移金属の化合物は、該遷移金属の塩酸塩、硫酸塩及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 2 9】 前記錯化剤は、有機カルボン酸及びアミン化合物の中から選ばれる少なくとも一種以上の物質である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 0】 前記錯化剤は、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸及びその塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の物質である請求項 2 9 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 1】 前記還元剤は、前記工程 (1) で使用するリチウムと合金を形成する金属及び遷移金属の中で最も電極電位の低い金属より 0.1 V 以上卑 (低い) な電極電位を有するものである請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 2】 前記還元剤は、前記工程 (1) で使用するリチウムと合金を形成する金属及び遷移金属の中で最も電極電位の低い金属より 0.2 V 以上卑 (低い) な電極電位を有するものである請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 3】 前記還元剤は、25℃におけるその水溶液の標準電極電位が -0.2 V 以下である請求項 2 6 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 4】 前記還元剤は、25℃におけるその水溶液の標準電極電位が -0.5 V 以下である請求項 2 6 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 5】 前記還元剤は、次亜リン酸、亜リン酸、亜硫酸、チオ硫酸、亜二チオン酸の低級酸素化物及びそれらの塩、鉄(2)、チタン(3)、クロム

(2)の低原子価状態にある金属塩、ホルムアルデヒド、蟻酸、蔞酸の有機化合物及びそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の化合物からなるものである請求項 3 1 及至 3 4 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 6】 前記還元剤は、前記溶媒に可溶なものである請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 7】 前記溶媒は、水および極性溶媒の中から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項 1 及至 2 3 記載のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 8】 前記極性溶媒は、アルコール、エステル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物、アミン化合物、ハロゲン化合物、硫黄化合物、液体アンモニウム及び氷酢酸からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項 3 7 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 3 9】 前記溶媒は、水及びアルコールの中から選ばれる少なくとも一種以上の溶媒である請求項 3 7 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 0】 前記混合液と前記還元剤とを混合する前記 (2) の工程を、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度条件下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 1】 前記混合液と前記還元剤とを混合する前記 (2) の工程を、 $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度条件下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 2】 前記混合物中の前記還元剤を酸化する前記 (3) の工程を、 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度条件下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 3】 前記混合物中の前記還元剤を酸化する前記 (3) の工程を、 $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度条件下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 4】 前記 (3) の工程における前記混合物中の前記還元剤の酸化を、該混合物の溶液の pH 値を  $3 \sim 12$  の範囲に調整して行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 5】 前記（3）の工程における前記混合物中の前記還元剤の酸化を、該混合物の溶液の pH 値を 5～10 の範囲に調整して行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 6】 前記混合物中の前記還元剤を酸化する前記（3）の工程を、アルカリを添加して行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 7】 前記（3）の工程におけるアルカリの添加は、該混合物の溶液の pH 値が 2 以下から 3～12 の範囲に変化するように行う請求項 4 6 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 8】 前記（3）の工程におけるアルカリの添加は、該混合物の溶液の pH 値が 2 以下から 5～10 の範囲に変化するように行う請求項 4 6 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 4 9】 前記アルカリは、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アミン化合物及びアンモニアからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物である請求項 4 6 に記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 0】 前記（2）の工程を、水素、窒素、及びアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスから選ばれる少なくとも一種以上の雰囲気下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 1】 前記（3）の工程を、水素、窒素、及びアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の雰囲気下で行う請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 2】 前記リチウムと合金を形成する金属の化合物（イ）と前記遷移金属化合物（ロ）の添加量が、前記金属の化合物（イ）中の金属のモル数／前記遷移金属化合物（ロ）中の金属のモル数 = 0.1～1.0 である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 3】 前記リチウムと合金を形成する金属の化合物（イ）と前記遷移金属化合物（ロ）の添加量が、前記金属の化合物（イ）中の金属のモル数／前記遷移金属化合物（ロ）中の金属のモル数 = 0.2～5 である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 4】 前記錯化剤の添加量が、該錯化剤のモル数／（前記リチウム

と合金を形成する金属の化合物のモル数 + 前記遷移金属化合物のモル数) = 1 ~ 5 である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 5】 前記錯化剤の添加量が、該錯化剤のモル数 / (前記リチウムと合金を形成する金属の化合物のモル数 + 前記遷移金属化合物のモル数) = 2 ~ 5 である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 6】 前記還元剤の添加量が、前記リチウムと合金を形成する金属の化合物及び前記遷移金属化合物の酸化還元の当量点の合計量に対して当量比で 1 ~ 3 倍である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 7】 前記還元剤の添加量が、前記リチウムと合金を形成する金属の化合物及び前記遷移金属化合物の酸化還元の当量点の合計量に対して当量比で 1 ~ 2 倍である請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 8】 前記合金材料を洗浄する工程を更に有する請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 5 9】 前記合金材料を乾燥する工程を更に有する請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 6 0】 前記合金材料を粉砕する工程を更に有する有する請求項 1 及至 2 3 のいずれかに記載の電極材の製造方法。

【請求項 6 1】 請求項 1 及至 6 0 のいずれかに記載の電極材の製造方法で得られた電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とを有することを特徴とする電極構造体。

【請求項 6 2】 前記電極材からなる層が前記集電体上に形成されている請求項 6 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6 3】 前記電極材と結着剤から成る電極材層と、前記集電体とで構成された請求項 6 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6 4】 前記電極材、導電補助材及び結着剤から成る電極材層と、前記集電体とで構成された請求項 6 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6 5】 前記結着剤が水溶性有機高分子材料からなるものである請求項 6 3 又は 6 4 に記載の電極構造体。

【請求項 6 6】 リチウム二次電池用の電極構造体の製造方法であって、前記請

請求項 1 及至 6 0 のいずれかに記載の電極材の製造方法で得られた電極材を集電体上に配する工程を有することを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 6 7】プレス成形処理を用いて、前記電極材を前記集電体上に配する請求項 6 6 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 6 8】前記電極材に結着剤、必要に応じて溶媒を混合してペースト状物を調製した後、該ペースト状物を前記集電体上に配する工程を有する請求項 6 6 に記載の電極構造体の製造方法。

【請求項 6 9】負極、電解質、及び正極を具備しリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池であって、前記負極が、請求項 6 1 及至 6 5 のいずれかに記載の電極構造体を用いて構成されていることを特徴とする前記二次電池。

【請求項 7 0】前記正極が、リチウムを含有する電極材から主としてなる請求項 6 9 に記載の二次電池。

【請求項 7 1】負極、電解質、正極を具備し、リチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用する二次電池の製造方法であって、前記負極を請求項 1 及至 6 0 のいずれかに記載の電極材の製造方法で得られた電極材を集電体上に配した電極構造体を用いて形成する工程、及び該負極と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする前記二次電池の製造方法。

【請求項 7 2】プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に形成配置する工程を有する請求項 7 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 7 3】前記電極材に結着剤、必要に応じて溶媒を混合してペースト状物調製した後、該ペースト状物を前記集電体上に配する工程を有する請求項 7 1 に記載の二次電池の製造方法。

【請求項 7 4】前記正極が、リチウムを含有する電極材から主としてなる請求項 7 1 に記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、二次電池用電極材、電極構造体、リチウムの酸化反応及びリチウム

イオンの還元反応を利用したリチウム二次電池の製造方法に関する。より詳細には、本発明は高容量でサイクル寿命の長い、二次電池用電極材の製造方法、該電極材を用いた電極構造体及びリチウム二次電池及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

最近、大気中に含まれるCO<sub>2</sub>ガス量が増加しつつある為、室温効果により地球の温暖化が生じる可能性が指摘されている。火力発電所は化石燃料などを燃焼させて得られる熱エネルギーを電気エネルギーに変換しているが、燃焼によりCO<sub>2</sub>ガスを多量に排出するためあらたな火力発電所は、建設することが難しくなっている。したがって、火力発電所などの発電機にて作られた電力の有効利用として、余剰電力である夜間電力を一般家庭に設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用して負荷を平準化する、所謂ロードレベリングが提案されされている。

## 【0003】

また、CO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、炭化水素などを含む大気汚染にかかわる物質を排出しないという特徴とを有する電気自動車用途では、高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話等のポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務になっている。

このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、充電時の反応で、リチウムイオンを層間からデインターカレートするリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、リチウムイオンを炭素原子で形成される六員環網状平面の層間にインターカレートできるグラファイトに代表されるカーボン材料を負極物質に用いたロッキングチェア型のいわゆる“リチウムイオン電池”の開発が進み、一部実用化されつつある。

## 【0004】

しかし、この“リチウムイオン電池”では、カーボン材料で構成される負極は理論的には炭素原子当たり最大1/6のリチウム原子しかインターカレートできないため、金属リチウムを負極物質に使用したときのリチウム一次電池に匹敵す

る高エネルギー密度の二次電池は実現できない。もし、充電時に“リチウムイオン電池”のカーボンからなる負極に理論量以上のリチウム量をインターカレートしようとした場合あるいは高電流密度の条件で充電した場合には、カーボン負極表面にリチウム金属がデンドライト（樹枝）状に成長し、最終的に充放電サイクルの繰り返しで負極と正極間の内部短絡に至る可能性がありグラファイト負極の理論容量を越える“リチウムイオン電池”では十分なサイクル寿命が得られていない。

## 【 0 0 0 5 】

一方、金属リチウムを負極に用いる高容量のリチウム二次電池が高エネルギー密度を示す二次電池として注目されているが、実用化に至っていない。その理由は、充放電のサイクル寿命が極めて短いためである。充放電のサイクル寿命が極めて短い主原因としては、金属リチウムが電解液中の水分などの不純物や有機溶媒と反応して絶縁膜が形成されていたり、金属リチウム箔表面が平坦でなく電界が集中する箇所があり、これが原因で充放電の繰り返しによってリチウム金属がデンドライト状に成長し、負極と正極間の内部短絡を引き起こし寿命に至ることにあると、考えられている。

また、上述のリチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡部において短時間に消費されるため、電池が発熱したり、電解液の溶媒が熱により分解してガスを発生し、電池内の内圧が高まったりすることがある。いずれにしても、デンドライトの成長により、短絡による電池の損傷や寿命低下が引き起こされ易くなる。

上述の金属リチウム負極を用いた二次電池の問題点である、金属リチウムと電解液中の水分や有機溶媒との反応進行を抑えるために、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法が提案されている。しかしながら、この場合、リチウム合金が硬いためにスパイラル状に巻くことができないのでスパイラル円筒形電池の作製ができないこと、サイクル寿命が十分に延びないこと、金属リチウムを負極に用いた電池に匹敵するエネルギー密度は十分に得られないこと、などの理由から、広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

## 【 0 0 0 6 】

この他、充電時にリチウムと合金を形成する金属として、前記のアルミニウムや、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、鉛、ビスマス等が挙げられており、これら金属や、これら金属からなる合金、及び、これら金属とリチウムの合金を負極に用いた二次電池が、特開平8-64239号公報、特開平3-62464号公報、特開平2-12768号公報、特開昭62-113366号公報、特開昭62-15761号公報、特開昭62-93866号公報、特開昭54-78434号公報に開示されている。

しかし、これらの公報に記載の二次電池では負極の形状を明示しておらず、また上記合金材料を一般的な形状である箔状を含む板状部材として二次電池（リチウムを活性物質とした二次電池）の負極として用いた場合、電極材料層における電池反応に寄与する部分の表面積が小さく、大電流での充放電が困難である。

更に、上記合金材料を負極として用いた二次電池では、充電時のリチウムとの合金化による体積膨張、放出時に収縮が起こり、この体積変化が大きく、電極が歪みを受けて亀裂が入る。そして、充放電サイクルを繰り返すと微粉化が起こり、電極のインピーダンスが上昇し、電池サイクル寿命の低下を招くという問題があるために実用化には至っていないのが現状である。

#### 【0007】

一方、8TH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES EXTENDED ABSTRACTS WED-2 (P69~72) において、直径0.07mmの銅ワイヤーに、電気化学的に、スズ、もしくは合金を堆積させることで、粒子サイズの細かい(200~400nm)層を形成することができ、堆積層の厚みを薄く(約3 $\mu$ m)した電極とリチウムを対極にした電池で、充放電サイクル寿命が向上すると報告されている。

上記文献では、0.25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、1.7Li/Sn(スズ1原子当たり1.7個のLiと合金化する)まで充電し、0.9V vs Li/Li<sup>+</sup> までの放電を繰り返した評価において、直径1.0mmの銅線の集電体上に同様にスズ合金を堆積させて得られた粒子サイズ(粒径)が2000~4000nmの電極に対して、200~400nmのスズ粒子の電極が約4倍、Sn<sub>0.91</sub>Ag<sub>0.09</sub>合金電極が約9倍、Sn<sub>0.72</sub>Sb<sub>0.28</sub>合金電極が約11倍寿命が向上すると報告されている。



## 【0008】

しかし、上記文献は、対極にリチウムを用いて評価されたもので、実際の電池形態での結果は報告されておらず、また、前記のようなサイズの粒子からなる電極は、直径0.07mmの銅線の集電体上に堆積させて作製したものであり、実用的な電極形状のものではない。また、上述したように、直径1.0mmといった広い面積の領域上に同様の方法でスズ合金を堆積させた場合粒子サイズ（粒径）が2000～4000nmである層が形成されるが電池としての寿命が著しく低下している。

## 【0009】

特開平5-190171号公報、特開平5-47381号公報、特開昭63-114057号公報、及び特開昭63-13264号公報には、各種リチウム合金を負極に使用したリチウム二次電池が開示されていて、これらの二次電池はデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させたものである旨記載されている。また特開平5-234585号公報には、リチウム表面にリチウムと金属間化合物を生成しにくい金属粉を一様に付着せしめたものからなる負極を有するリチウム二次電池が開示されていて、該二次電池はデンドライトの析出を抑制し、充電効率を高めサイクル寿命を向上させたものである旨記載されている。しかし、いずれもリチウム二次電池の寿命を飛躍的に伸ばす決定的ものたり得ないものである。更に、特開昭63-13267号公報には、板状のアルミニウム合金を主な例とした非晶質合金とリチウムとを電気化学的に合金化したリチウム合金を負極に用いたリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は充放電特性の優れたものである旨記載されている。しかしながら、当該公報に記載された技術内容からでは、高容量で且つ維持し実用領域のサイクル寿命のリチウム二次電池の実現は困難である。この他、特開平10-223221号公報には、Al, Ge, Pb, Si, Sn, Znの元素の低結晶または非晶質の金属間化合物を負極に用いたリチウム二次電池が開示されており、該二次電池は高容量でサイクル特性に優れたものである旨記載されている。しかしながら、当該公報に記載された技術内容では、そうした金属間化合物の低結晶化または非晶質化は困難であり、高容量で且つ長サイクル寿命のリチウム二次電池の実現は困難である。

## 【0010】

特開平10-317021号公報には、還元剤を使用し化学的にコバルトとニッケルの非晶質合金を製造する方法が開示されているが、リチウムと合金を形成する金属を含有していないこの合金はリチウム二次電池の電極材として使用することはできない。特開平5-78716号公報には、還元剤として三塩化チタンを使用し化学的に金属粉末を製造する方法が開示されている。本発明者らが当該公報に記載された方法で金属粉末を作製し、該金属粉末をリチウム二次電池に使用する検討を行ったところ、サイクル寿命に問題があり、実用領域のサイクル寿命のリチウム二次電池の実現は困難であることが判明した。

## 【0011】

以上述べたように、リチウム二次電池（以後充放電によるリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応を利用した二次電池を、カーボン材料を負極に用いる“リチウムイオン電池”も含めて、リチウム二次電池と呼ぶことにする）に係わる従来技術においては、特に、リチウム二次電池についてのエネルギー密度の増大及びサイクル寿命の長寿命化が大きな課題となっている。

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、リチウム二次電池についての上述した従来技術の状況及び上述した課題に鑑みてなされたものであり、特にリチウムの酸化反応及びリチウムイオンの還元反応（以下、“リチウムの酸化－還元反応”と略称する）を利用した二次電池（以下、これを“リチウム二次電池”と云う）に有用な電極材の製造方法、該電極材を用いたリチウム二次電池用電極構造体及びその製造方法、及び該電極構造体を用いた高エネルギー密度で且つサイクル寿命が長いリチウム二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池用電極材の製造方法は、

- (1) 電気化学的にリチウムと合金を形成する金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物と、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上

の化合物と、錯化剤とを溶媒に混合する工程、  
 (2) 該混合液に還元剤を混合して混合物を得る工程、  
 (3) 該混合物中の前記還元剤を酸化し、リチウムと合金を形成する金属の金属イオン及び遷移金属イオンを還元して、金属を析出させる工程、  
 の少なくとも前記(1)乃至(3)の工程を順次行うことを特徴とする電気化学的にリチウムと合金を形成できる非晶質合金材料からなる電極材の製造方法である。

【0014】

本発明の電極構造体は、前記電極材の製造方法で得られた電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とを有することを特徴とするものである。

本発明の電極構造体の製造方法は、前記電極材の製造方法で得られた電極材を電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体上に配する工程を有することを特徴とするものである。

本発明のリチウム二次電池は、負極、電解質及び正極を具備し、前記負極が前記電極構造体を用いて構成されていることを特徴とする。

本発明のリチウム二次電池の製造方法は、負極、電解質及び正極を具備しリチウムの酸化-還元反応を利用する二次電池の製造方法であって、前記負極を前記電極材の製造方法で得られた電極材を集電体上に配した電極構造体を用いて形成する工程、及び該負極と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とするものである。

【0015】

以下、本発明を具体的に説明する。

上述したように、本発明のリチウム二次電池用電極材(以下、“電極材”と略称する)の製造方法は、(1)電気化学的にリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物と、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物および錯化剤を溶媒に混合して混合液を得る工程、(2)該混合液と還元剤を混合して混合物を得る工程、(3)該混合物中の前記還元剤

を酸化し、リチウムと合金を形成する金属の金属イオン及び遷移金属イオンを還元して、金属を析出させる工程、の少なくとも前記(1)乃至(3)の工程順次行うことにより電気化学的にリチウムと合金を形成できる非晶質合金材料からなる電極材を製造する方法である。

## 【0016】

前記合金材料は、非晶質金属を含有する合金材料であることが好ましい。また、前記合金材料は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において現れるメインピークの半値幅が $0.2^\circ$ 以上、好ましくは $0.5^\circ$ 以上であることが望ましく、更には、CuK $\alpha$ 線のX線回折において $2\theta = 25^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が $0.2^\circ$ 以上、好ましくは $0.5^\circ$ 以上であることが望ましい。また、前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが50nm以下、好ましくは20nm以下である粒子からなるものであることが望ましい。

## 【0017】

前記リチウムと合金を形成する金属は、Bi, In, Pb, Si, Ag, Sr, Ge, Zn, Sn, Cd, Sb, Tl、およびHgからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属、好ましくはBi, In, Pb, Zn, Sn, Sb、およびTlからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属、より好ましくはSnであることが望ましい。

また前記遷移金属は、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta、およびWからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属、好ましくはCr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt、およびAuからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属、より好ましくはCr, Mn, Fe, Co, Ni、及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の金属であることが望ましい。

## 【0018】

好ましい態様においては、前記合金材料は、非化学量論比組成の非晶質Sn・A・X合金を含有する非晶質合金材料からなるものであることが望ましい。

該非晶質Sn・A・X合金について、Aは、遷移金属の少なくとも一種を示し

、Xは、B、C、N、O、Sから成る群から選ばれた少なくとも一種を示す。  
但し、Xは含有されていても、あるいは含有されていなくてもよい。また、上記式  $S_n \cdot A \cdot X$  の各原子の原子数について、合金中の全元素（スズ原子のとA原子とX原子の合計）の原子の数に対するスズ原子の数の割合が  $S_n / (S_n + A + X) = 20 \sim 80$  原子% の関係を持つのが好ましい。

前記非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折において  $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$  の範囲に現れるピークの半値幅が  $0.2^\circ$  以上、好ましくは  $0.5^\circ$  以上であることが望ましい。

#### 【0019】

本発明における前記合金材料は、X線回折分析から計算される結晶子の大きさが  $50\text{ nm}$  以下、好ましくは  $20\text{ nm}$  以下である粒子からなるものであることが望ましい。該合金材料は、 $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲、好ましくは  $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲の平均粒径を有するものであることが望ましい。また、該合金材料は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$  以上、好ましくは  $30\text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有するものであることが望ましい。

#### 【0020】

前記リチウムと合金を形成する金属を含有する化合物は、前記溶媒に可溶性な化合物であることが好ましい。また、該化合物は、リチウムと合金を形成する金属の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩、好ましくは  $S_n$  の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩であることが望ましい。

前記遷移金属を含有する化合物は、前記溶媒に可溶性な化合物であることが好ましい。また、該化合物は、リチウムと合金を形成する遷移金属の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩であることが好ましい。

前記錯化剤は、有機カルボン酸類及びアミン類の中から選ばれる少なくとも一種以上の化合物からなるものであることが好ましい。より好ましくは、該錯化剤は、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸及びその塩類の中から選ばれる少なくとも一種以上の化合物からなるものであることが望ましい。

#### 【0021】

前記還元剤は、前記工程（１）で使用するリチウムと合金を形成する金属及び遷移金属の中で最も電極電位の低い金属より 0.1 V 以上、好ましくは 0.2 V 以上卑（低い）な電極電位を有するものであることが好ましい。更に、前記還元剤の 25℃における水溶液の標準電極電位が -0.2 V 以下、好ましくは -0.5 V 以下であることが好ましい。

該還元剤は、次亜リン酸、亜リン酸、亜硫酸、チオ硫酸、亜二チオン酸の低級酸素化物及びそれらの塩類、鉄（２）、チタン（３）、クロム（２）の低原子価状態にある金属塩類、ホルムアルデヒド、蟻酸、蔞酸の有機化合物及びそれらの塩類からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の化合物からなるものであることが好ましい。更に、該還元剤は、前記溶媒に可溶な物質であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

前記溶媒は、水及び極性溶媒の中から選ばれる少なくとも一種以上の物質からなるものであることができる。該溶媒は、水、アルコール、エステル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物、アミン化合物、ハロゲン化合物、硫黄化合物、液体アンモニウム及び氷酢酸からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の物質からなるものであることが好ましい。より好ましい態様においては、該溶媒は、水、アルコール類の中から選ばれる少なくとも一種以上の物質からなるものであることが望ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

前記混合溶液と前記還元剤を混合する前記（２）の工程は、-10～100℃、好ましくは 10～90℃の温度条件下で行うのが望ましい。また、該（２）の工程は、水素、窒素、およびアルゴン・ヘリウム等の不活性ガスからなる群から選ばれる少なくとも一種以上の雰囲気下で行うことが望ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

前記混合物中の前記還元剤を酸化する前記（３）の工程は、-10～100℃、好ましくは 10～90℃の温度条件下で行うのが望ましい。また、該（３）の工程は、前記混合物の溶液の pH 値を 3～12 の範囲、好ましくは 5～10 の範囲に調整して行うのが望ましい。

該混合物の溶液のpH値を前記範囲に調整する工程は、アルカリを添加することにより行うことができる。また、該アルカリを添加する工程は、該混合物の溶液のpH値が2以下から3～12の範囲、好ましくは5～10の範囲に変化するように行うのが望ましい。該アルカリは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アミン類及びアンモニアからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物であることが好ましい。

前記混合物中の前記還元剤を酸化する工程は、前記混合溶液と前記還元剤を混合する工程で、該混合溶液を該還元剤と混合するのと同様並行的に行うことができる。

前記混合物中の前記還元剤を酸化する前記(3)の工程は、水素、窒素、及び不活性ガス(アルゴン、ヘリウム等)からなる群から選ばれる少なくとも一種以上の雰囲気下で行うのが望ましい。

#### 【0025】

前記リチウムと合金を形成する金属を含有する化合物(イ)と前記遷移金属化合物(ロ)の添加量は、前記化合物(イ)中の金属のモル数/前記遷移金属化合物(ロ)中の金属のモル数 = 0.1～10、好ましくは0.2～5であることが望ましい。

また、前記錯化剤の添加量は、該錯化剤のモル数/(前記リチウムと合金を形成する金属の化合物のモル数+前記遷移金属化合物のモル数) = 1～5、好ましくは2～5であることが望ましい。

また、前記還元剤の添加量は、前記リチウムと合金を形成する金属を含有する化合物および前記遷移金属化合物の酸化還元の当量点の合計量に対して当量比で1～3倍、好ましくは1～2倍であることが望ましい。

#### 【0026】

前記電極材を製造する方法は、前記合金材料を洗浄する工程を有することができる。また、前記電極材を製造する方法は、洗浄した該合金材料を乾燥する工程を有することができる。更にまた、前記電極材を製造する方法は、乾燥した該合金材料を粉砕する工程を有することができる。

#### 【0027】

上述したように、本発明の電極構造体は、前記電極材の製造方法で得られた電極材と、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体とを有することを特徴とする。

該電極構造体は、前記電極材を前記集電体上に層状に形成した構造体であることができる。

また、該電極構造体は、前記電極材と結着剤から成る電極材層と前記集電体からなる構造体であることができる。この場合の前記結着剤は、水溶性有機高分子材料からなるものであることができる。

更に、該電極構造体は、前記電極材と導電補助材と前記結着剤から成る電極材層と前記集電体からなる構造体であることができる。

【0028】

上述したように、本発明の電極構造体の製造方法は、前記電極材の製造方法で得られた電極材を電気化学反応でリチウムと合金化しない材料から成る集電体上に配する工程を有することを特徴とする。該電極構造体の製造方法は、プレス成形法によって、前記電極材を前記集電体上に層状に形成する工程を有することができる。また、該電極構造体の製造方法は、前記電極材に結着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペースト状物を調製した後、該ペースト状物を前記集電体上に配する工程を有することができる。

【0029】

上述したように、本発明のリチウム二次電池は、負極、電解質及び正極を具備し、前記負極が前記電極構造体を用いて構成されていることを特徴とする。

前記正極は、リチウムを含有する電極材から主としてなることが好ましい。

【0030】

上述したように、本発明のリチウム二次電池の製造方法は、負極、電解質、正極を具備しリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池の製造方法であって、前記負極を前記電極材の製造方法で得られた電極材を集電体上に配した電極構造体を用いて形成する工程、及び該負極と前記正極とを前記電解質を介して対向配置する工程を有することを特徴とする。

該リチウム二次電池の製造方法は、プレス成形法によって、前記電極材を前記



集電体上に層状に形成する工程を有することができる。或いは、前記電極材に結着剤を混合し、必要に応じて溶媒を添加してペースト状物を調製した後、該ペースト状物を前記集電体上に配する工程を有することができる。

前記正極は、リチウムを含有する電極材から主としてなることが好ましい。

【0031】

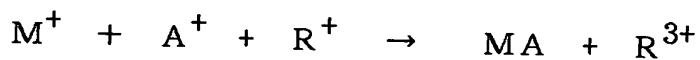
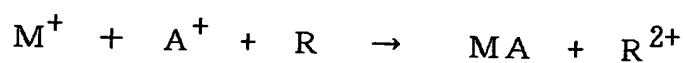
#### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、電気化学反応でリチウムの酸化還元反応を利用するリチウム二次電池において、電気化学的にリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物及び錯化剤を溶媒に混合して混合液を得る工程、該混合液と還元剤を混合して混合物を得る工程、該混合物中の前記還元剤を酸化する工程、を少なくとも有する方法で作製した電気化学的にリチウムと合金を形成できる非晶質合金材料からなる電極材を用いた電極構造体を負極に使用することで、高容量で長寿命のリチウム二次電池を達成できることを見出した。

【0032】

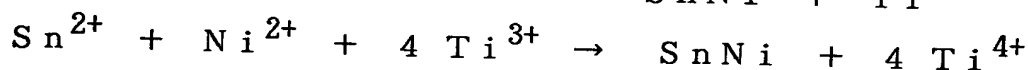
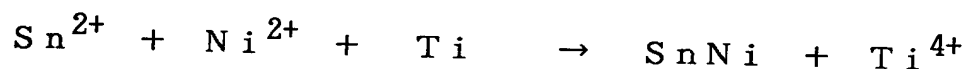
前記電気化学的にリチウムと合金を形成できる非晶質合金材料からなる電極材を用いた電極構造体を負極に使用することで、高容量で長寿命のリチウム二次電池を達成できることは、以下の理由によると考えられる。

電気化学的にリチウムと合金を形成する金属化合物と遷移金属化合物を併有する系で還元剤により還元する（金属イオンの酸化数を減少させる）ことで、リチウムと合金を形成する金属と遷移金属の合金が得られる。即ち、次式に示した様に、酸化状態にあるリチウムと合金を形成する金属イオン $M^+$ と遷移金属イオン $A^+$ が還元剤 $R$ で還元されて（還元剤自体は酸化されて）合金 $MA$ が形成される。



（ $M^+$ はリチウムと合金を形成する金属の金属イオン、 $A^+$ は遷移金属の金属イオン、 $R$ 及び $R^+$ は還元剤。式中の $+$ は酸化数を示す。）

例えば、



のように、SnイオンとNiイオンが還元されてSnとNiの合金が形成される。

この際合金の形成を溶媒中で行うと、各金属イオンが溶媒中に均一に混合された状態から金属に還元されるため、形成される合金の均一性が向上する。この合金は、原子半径が異なる（好ましくは10%以上より好ましくは12%以上）金属元素から短時間に形成されるため、合金結晶の形成に歪みが起こりやすく、非晶質部が形成されやすくなると考えられる。また、還元された金属元素同士が結合して結晶形成する際、溶媒分子が結晶形成を阻害することにより、合金結晶の形成に歪みが起こりやすく、非晶質部が形成されやすくなるとも考えられる。

#### 【0033】

上述した方法によって得られる電気化学反応でリチウムとの合金を形成する合金粒子は、短距離秩序性はあるが長距離秩序性はない非晶質相を含有することで、リチウムとの合金化時に大きな結晶構造の変化を伴わないので、体積膨張は小さくなる。そのため、この非晶質合金粒子をリチウム二次電池の負極材料に用いた場合は充放電での負極の電極材層の膨張収縮が少なく、充放電サイクルの繰り返しによっても負極のクラックや破壊が起きにくく性能低下が少ないリチウム二次電池の達成が可能になると考えられる。また、反応系内に錯化剤を用いることで、各金属化合物が錯体を形成し凝集することなく溶媒中で安定にかつ均一に存在することができるため、より合金の均一性が向上し、さらなる非晶質化が可能になると考えられる。

#### 【0034】

次に、本発明の電極材の製造方法の実施態様について説明する。

#### 【0035】

（製造工程）

製造工程としては、基本的に、リチウムと合金を形成する金属を含有する所定の化合物と、所定の遷移金属化合物、及び所定の錯化剤を含有する混合液と所定の

還元剤を混合し、該還元剤を酸化し、リチウムと合金を形成する金属の金属イオン及び遷移金属イオンを還元して、合金を合成する工程である。以下、該製造工程の好ましい態様について図1～図3を参照して詳細に説明する。

【0036】

図1は、本発明の製造方法のフローチャートを示したものであり、図2及び3は本発明の製造方法で使用する好ましい製造装置を示したものである。

図2は原材料投入から反応終了まで同一の反応容器で製造するバッチ式の装置であり、添加装置202、還流装置203、ガス導入管204及び攪拌装置205をつけた反応容器201と温度調節装置206から構成される。

【0037】

図3は各工程を別の容器で行う連続製造装置であり、原料添加装置（容器）302、還元剤添加装置（容器）303、混合槽（容器）304、添加装置（容器）308、反応槽（容器）301及び生成物回収容器309から構成される。各容器間は流量調節弁307を有する管で連結され、原料添加装置と還元剤添加装置から混合層へ、添加装置と混合槽304から反応槽301へ、反応槽301から生成物回収容器へと流れる構成である。さらに各添加装置、混合槽304及び反応槽301には攪拌装置305と温度制御装置306が、また生成物回収容器309には温度制御装置306が付けられている。

【0038】

図2に示す装置では、まず、反応容器201中に、窒素等の不活性ガスをガス導入管より導入し、余分のガスのみを還流装置203から系外へ放出する。次いで、電気化学的にリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種以上の化合物、錯化剤、及び溶媒を該反応容器201内に導入して攪拌し（工程A）、還元剤を添加装置202から添加し（工程C）、温度制御装置206で反応容器201内の混合溶液の温度をコントロールする。その後、前記還元剤を酸化するためにpH調整が必要な場合にはアルカリ等のpH調整剤を添加して、該還元剤を酸化し（工程D）、前記リチウムと合金を形成する金属化合物と前記遷移金属化合物の還元反

応を進行させる。また上記反応後は、常法により合成物を洗浄、乾燥し（工程 E、F）、電極材を得る。

#### 【0039】

図 3 に示す連続製造装置では、装置全体を窒素等の不活性ガスで置換し、各添加装置には図 2 に示す装置におけると同様のガスを導入する。原材料の電気化学的にリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物、錯化剤、及び溶媒を原料添加装置内 302 に導入して攪拌し（工程 A）、次いで流量調節弁 307 で添加量を調節しながら混合槽 304 に導入する。また、同様に還元剤添加装置 303 から還元剤を混合槽 304 に導入して攪拌装置 305 で良く混合し（工程 C）、温度制御装置 306 で混合槽 304 中の混合溶液の温度をコントロールする。混合槽 304 内の混合溶液は、流量調節弁 307 で添加量を調節しながら反応槽 301 に導入し、還元剤を酸化するために pH 調整が必要な場合にはアルカリ等の pH 調整剤を添加装置 308 から反応槽 301 に導入して、還元剤を酸化し（工程 D）、前記リチウムと合金を形成する金属化合物と前記遷移金属化合物の還元反応を進行させる。反応槽 301 内の反応溶液は温度制御装置で所定の温度にコントロールし、流量調節弁 307 で反応時間を調整して生成物回収容器 309 に取り出し、該反応溶液を生成物回収容器 309 の温度制御装置で冷却して生成物を得る。反応後は、生成物回収容器 309 から生成物を取り出し、常法により生成物を洗浄、乾燥し（工程 E、F）、電極材を得る。

上記工程で得られた電極材は、ボールミル等の粉碎装置にて粉碎することも可能である。

#### 【0040】

図 3 の連続製造装置を使用した場合は、図 2 のバッチ式の製造装置に比べ、（イ）未反応原料と生成物の分離が容易で不純物の少ない生成物が得られる点、（ロ）流量調節弁で反応時間を容易に調製できる点、及び（ハ）各原料、生成物の温度、反応温度を個別に制御できる点、で好ましく、特に大量に電極材を製造する場合には、安定して均一な生成物を連続的に合成できるのでより好ましい。

## 【0041】

上記還元剤を添加する際（工程C）及び該還元剤を酸化する際（工程D）、反応容器を加温または冷却し温度を一定に保つと、混合熱や反応熱による還元剤の分解反応や副反応が起りにくくなるため好ましく、反応容器内の混合溶液の温度を $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ でコントロールすることが好ましい。該温度が $-10^{\circ}\text{C}$ より低いと得られる電極材の非晶質部が減少し、 $100^{\circ}\text{C}$ より高いと不純物の生成が多くなる傾向が見られる。さらに還元剤を添加する際（工程C）、該還元剤の温度を反応容器内の混合溶液の温度と同じ温度に調整しておく、該還元剤を該混合溶液に添加混合した際の温度変化を低減できるため好ましい。

## 【0042】

上記反応容器内に注入するガスとしては、窒素以外に、水素及びアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用すると、還元剤が該ガスと反応して酸化するのを抑制することができるため好ましい。また、これらのガスは上記二者の金属化合物を反応容器内に導入する際（工程A）から前記還元剤を酸化する際（工程D）まで絶えず注入し続けると、反応で発生したガス等が系外に排出されるため、不純物の生成が低減されるので好ましい。ところが、還元剤としてホルムアルデヒドや蟻酸を使用した場合は炭酸ガスが、チオ硫酸ナトリウムを使用した場合は二酸化硫黄が発生し、発生したガスによって炭酸化物や硫酸物等の不純物が生成しやすくなる。

また、還元剤を添加する際（工程C）、還元剤が固体または気体ならば反応に使用する溶媒に溶かし（工程B）、還元剤が液体ならばそのまま、添加することが好ましい。

## 【0043】

上記還元剤の添加量については、使用する還元剤のモル当たりの酸化数変化（電子を放出する個数）と還元される金属のモル当たりの酸化数変化（電子を放出する個数；この場合は電子を取り込む個数）で当量点に相当するだけの量を添加すればよいが、還元剤を過剰量使用すると収率が良好で好ましい。ここで云う当量点に相当する量というのは、例えば、還元剤が酸化数 $+3$ から $+4$ に酸化され、

還元される金属化合物中の金属が酸化数+2から0に還元される場合、還元剤を金属化合物に対してモル比で2倍量添加することである。リチウムと合金を形成する金属を含有する化合物と遷移金属化合物の酸化数が異なる場合でも、それぞれの金属化合物の当量点に相当する合計量の還元剤を添加すればよい。好ましい還元剤の添加量としては、収率と不純物の生成の面から、還元剤を添加する金属化合物の当量点の合計量に対して、1～3倍量、より好ましくは1～2倍量である。

また、還元剤の酸化力が大きく金属化合物と混合するだけで反応する場合は、還元剤を添加する際（工程C）の添加速度を速くすることによって、混合溶液中で急激に反応が起こるため、合金の結晶形成が起こりにくくなり非晶質化が進むので好ましい。すなわち合金の生成反応は短時間で完了するのが望ましく、好ましい前記添加速度としては、還元剤全量の添加時間を2分間以内、より好ましくは1分間以内に行うことである。

## 【0044】

上記リチウムと合金を形成する金属を含有する化合物及び上記遷移金属化合物の使用量は、該リチウムと合金を形成する金属の化合物中の金属のモル数/該遷移金属化合物中の金属のモル数 = 0.1～1.0が好ましく、0.2～5がより好ましい。これら金属化合物の夫々の使用量がこの範囲外の場合は、得られる電極材の非晶質部が減少する傾向がみられる。さらに、これら金属化合物以外に別の化合物等も添加し電極材に複合化することもできる。この場合、前記二者の金属化合物を反応容器内に導入する際（工程A）に前記化合物等添加することが工程が簡便になり好ましい。

## 【0045】

上記錯化剤の添加量としては、好ましくは錯化剤のモル数/（リチウムと合金を形成する金属の化合物のモル数+遷移金属化合物のモル数）=1～5、より好ましくは2～5である。この量の錯化剤を使用すると、各金属化合物中の金属イオンが安定かつ均一に溶媒中に溶解されるため、不純物の低減ができ更に非晶質化の良好な電極材を得ることができる。

## 【0046】

上記溶媒の使用量については、該溶媒に混合する各金属化合物および還元剤等が均一になる量又はそれ以上を使用するのが好ましいが、溶媒の多い希薄な混合液系では還元反応が温和になり合成物の収率が低減する。該溶媒好ましい使用量としては、前記還元剤の重量モル濃度が0.1～5モル/kg、より好ましくは0.5～4モル/kgなるように調整することが望ましい。

また、上記各化合物と溶媒を混合する際（工程A）には、各化合物を同時に添加混合する方法以外に、各化合物を複数回に分けて添加混合することもできる。この際、各化合物を使用する溶媒とそれぞれ混合して添加することが好ましい。

さらに、前記各化合物と溶媒を混合する際（工程A）、アニオン性、カチオン性及びノニオン性界面活性剤の中から選ばれる界面活性剤からなる分散剤を添加すると、混合溶液の均一性が向上し好ましい。

#### 【0047】

上記還元剤を添加し酸化する際（工程C、D）、反応溶液のpHを一定に保つと錯化剤と金属イオンで形成される錯体が安定化されるため好ましく、混合溶液のpH値を3～12、より好ましくは5～10の範囲に制御することが望ましい。該pH値が3より低いと収率が低下し、該pH値が12より高いと不純物が多くなる傾向が見られる。当該pH値を制御する方法としては、酸又はアルカリを添加する方法、pH緩衝剤を使用する方法が挙げられる。

しかし、該還元剤がこのpH値の範囲で反応性が高く不安定になりやすい場合は、例えば該還元剤として三塩化チタンを使用するような場合は、還元剤が安定するpH値の領域で還元剤を添加し（工程C）、アルカリ又は酸を添加することによって還元剤を酸化すると同時に反応溶液のpH値を上記範囲に制御する（工程D）ことが考えられるが、高pH値（アルカリ性）領域では各金属化合物の金属イオンが水酸化物を形成して沈殿し易くなるため、低pH値（酸性）領域からアルカリを添加して上記pH値の範囲に制御することが好ましい。この場合、工程Cでの還元剤の安定性からpH値を2以下にすることが好ましい。また、アルカリを添加する速度を速くすることによって、混合溶液中で急激に反応が起こるため合金の結晶形成が起こりにくくなり非晶質化が進むので好ましい。

#### 【0048】

この点は、図8のX線回折のプロファイルから判断できる。図8(1)は後述する実施例1の合金材料のX線回折図であり、図8(2)はアルカリの添加速度だけをゆっくりと行いその他は同様の方法で作製した合金材料のX線回折図である。図8に示すように、図8(2)のアルカリの添加する速度を15分間かけてゆっくりと行った場合は、図8(1)のアルカリを30秒間で添加した場合より非晶質化が進みにくくなる。即ち、合金の生成反応は短時間で完了するのが望ましく、アルカリ全量の添加時間を2分間以内、より好ましくは1分間以内に行うことである。添加する好ましいアルカリとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アミン類、及びアンモニアが挙げられる。

#### 【0049】

上記還元剤を酸化する方法としては、後の還元剤の項に記載する還元剤の酸化力(還元剤と還元される金属イオンの電極電位の差)によって異なるが、還元剤、リチウムと合金を形成する金属イオン及び遷移金属イオンを含有する混合溶液に上記のアルカリを添加し該混合溶液のpH値を調整することによって還元剤を酸化する方法;還元剤と、リチウムと合金を形成する金属イオン及び遷移金属イオンを含有する溶液とを混合して加熱する方法;還元剤と、リチウムと合金を形成する金属イオン及び遷移金属イオンを含有する溶液とをそれぞれ加熱しておいて混合する方法;及び還元剤の酸化力が強くて反応が急激におこるような場合はそれぞれを冷却しておいて混合する方法が挙げられる。

#### 【0050】

上記反応容器内の混合溶液を加熱または冷却する温度を好ましくは $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ でコントロールすることが好ましい。該混合溶液の温度が $-10^{\circ}\text{C}$ より低いと得られる電極材の非晶質部が減少し、 $100^{\circ}\text{C}$ より高いと不純物の生成が多くなる傾向が見られる。

#### 【0051】

次に、上述した工程において使用する各材料について説明する。

#### 【0052】

(リチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩・金属錯体・有機金属)

本発明で使用するリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、 金属錯



体、及び有機金属は、いずれも電気化学反応でリチウムと合金を形成する金属を主として含有するものである。これらの好ましい例として、リチウムと合金を形成する金属の塩酸塩、硫酸塩、および硝酸塩が挙げられ、これらは溶媒に溶解し金属イオンになり易いため好ましい。好ましい具体例として、Bi, In, Pb, Si, Ag, Sr, Ge, Zn, Sn, Cd, Sb, Tl、及びHgの中からえらばれる元素の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩が挙げられる。これらの中、Bi, In, Pb, Zn, Sn, Sb、及びTlの中からえらばれる元素の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩は、溶媒中で安定に金属イオンが形成されるためより好ましい。中でも、Snの塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩は、Snが遷移金属と均一な合金を形成し非晶質部を形成しやすいため特に好ましい。なお、これらの化合物は単独でも2種以上の混合して使用することが可能である。

【0053】

(遷移金属の金属塩・金属錯体・有機金属)

本発明で使用する遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属は、いずれも遷移金属を主として含有するものである。これらの好ましい例として、遷移金属の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩が挙げられ、これらは溶媒に溶解し金属イオンになり易いため好ましい。好ましい具体例として、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta、及びWの中から選ばれる元素の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩が挙げられる。これらの中、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt、及びAuの中から選ばれる元素の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩は、溶媒中で安定に金属イオンが形成されるためより好ましい。中でも、Cr, Mn, Fe, Co, Ni、及びCuの中から選ばれる元素の塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩は、リチウムと合金を形成する金属と均一な合金を形成し非晶質部を形成しやすいため特に好ましい。なお、これらの化合物は単独でも2種以上の混合して使用することが可能である。

【0054】

(錯化剤)

本発明で使用する錯化剤としては、溶媒中で上記金属イオンと錯体を形成でき

る化合物が好ましく使用される。該錯化剤を添加することで、上記金属イオンが錯体を形成するため、反応操作中の温度変化や pH 変化等によっても溶媒中で安定にイオンとして存在することができ、効率的に還元反応が起ることで収率の向上と不純物の低減が可能になる。

錯化剤としての好ましい具体例としては、シアン化物、チオシアン酸及びその塩類、亜硝酸及びその塩類、アンモニア及びその塩類、ピリジン、ピピリジン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアミン類及びその塩類、アセチルアセトン等のケトン類、尿素、蔞酸、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸等の有機カルボン酸及びその塩類、アルギニン、アラニン等のアミノ酸類、エチレングリコール、ポリオチレングリコール等のポリオール等が挙げられる。これらの中、アミン類、有機カルボン酸類は反応中での錯体形成が安定で均一な合金が生成できるためより好ましく、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸及びその塩類はとくに好ましい。なお、これらの化合物は単独でも 2 種以上の混合して使用することが可能である。

#### 【 0 0 5 5 】

##### (溶媒)

本発明で使用する溶媒としては、上記金属化合物と錯化剤の錯体が均一に溶解または分散できる溶媒であればいずれの溶媒も使用できるが、上記金属化合物と錯化剤の錯体が溶解できる溶媒であれば、より均一に合金形成が可能になり好ましい。このような溶媒としては、水及び極性溶媒が挙げられる。該極性溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルカーボネート等のエステル類、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スリシノニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、エチレンジアミン、トリエチレンアミン、アニリン、ピリジン、ピペリジン等のアミン類、塩化メチレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1-ブロモ-2-クロロエタン等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物類、液体ア

ンモニウム、氷酢酸等が挙げられる。中でも、水およびアルコール類は、金属化合物と錯化剤の錯体の溶解性が高いのでより好ましい。なお、これらの溶媒は単独溶液でも2種以上の混合溶液でも使用することが可能である。

#### 【0056】

##### (還元剤)

本発明で使用する還元剤は、上記金属イオンを還元でき、還元剤が含有するイオンまたは元素の電極電位が前記リチウムと合金を形成する金属及び遷移金属の電極電位 (E) より卑 (低い) である化合物からなるものである。即ち、リチウムと合金を形成する金属イオンと遷移金属イオンに還元剤を共存させたとき、該金属イオンが還元されやすく、還元剤自身は酸化されやすいものを本発明では用いる。ここで云う電極電位 (E) とは、金属を標準水素電極と組み合わせてその金属イオンを含む溶液中に浸したときの、標準水素電極と金属の間の電位で示さる。通常、溶液の温度や pH 値等によってイオンの解離度が変化するため、電極電位も同様に变化する。即ち、本発明で使用する還元剤としては、還元反応時の溶液状態での電極電位が、使用するリチウムと合金を形成する金属及び遷移金属で最も電極電位の低い物より卑 (低い) である化合物を使用する。この場合の還元剤の電極電位が、使用するリチウムと合金を形成する金属及び遷移金属で最も電極電位の低いものより 0.1 V 好ましくは 0.2 V 以上卑 (低い) な電極電位であると、還元反応が効率的に起こるため望ましい。

#### 【0057】

上述したように混合溶液の温度や pH 値等によって還元剤の電極電位は変化するので、好適な還元剤を選択するのに不便であるが、標準電極電位 ( $E^0$ ) を目安として、前記各金属を含有する化合物より低い標準電極電位を持つ還元剤を選択することが可能である。ここで云う標準電極電位 ( $E^0$ ) とは、電極電位 (E) から、 $E^0 = E - (RT/nF) \ln a$  で示される。ここで、R は気体定数、T は絶対温度、F はファラデー、n はイオン価、a は溶液中の金属イオンの活量である。即ち、標準電極電位 ( $E^0$ ) は、 $a = 1$  のときの電極電位であり、単極を構成する溶液中の溶質の濃度が標準状態 ( $a = 1$ )、気体では 1 気圧、固体や液体では最も安定な状態 (pH 値、温度等) にあるときに示す電極電位で示され

、物質によって固有の値を持つ。

【0058】

上記リチウムと合金を形成する金属として、Snの塩酸塩、硫酸塩、及び硝酸塩の中から選ばれる少なくとも一種以上の塩を使用する場合、25℃における水溶液の標準電極電位がこれらの塩より低い還元剤であれば使用できるが、-0.2V以下、より好ましくは-0.5V以下であるとSnの還元が効率的に起こるため望ましい。

また、還元剤が前記溶媒に溶解するものであれば、還元反応が均一に起るため好ましく、更に還元剤が酸化された後も該溶媒に溶解するものであれば、反応で析出沈殿する合金粒子への不純物の混入が低減できるためより好ましい。このような還元剤としては、次亜リン酸、亜リン酸、亜硫酸、チオ硫酸、亜二チオン酸の低級酸素化物及びそれらの塩類、鉄(2)、チタン(3)、クロム(2)の低原子価状態にある金属塩類、ホルムアルデヒド、蟻酸、蔞酸の有機化合物及びそれらの塩類が挙げられる。なお、これらの化合物は単独でも2種以上の混合して使用することが可能である。

【0059】

以下に、上記本発明の電極材の製造方法で作製した電極材について説明する。本発明の製造方法で作製した電極材は、リチウムと合金を形成する金属と遷移金属から主としてなる非晶質合金材料からなるものである。該リチウムと合金を形成する金属としては、Bi, In, Pb, Si, Ag, Sr, Ge, Zn, Sn、Cd、Sb、Tl、及びHgが挙げられ、Bi, In, Pb, Zn, Sn、Sb、及びTlが好ましく、Snがより好ましい。これらの金属は単独でも2種以上の含有されていてもよい。

また、遷移金属としては、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Ti, V, Y, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta、及びWが挙げられ、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt、及びAuが好ましく、Cr, Mn, Fe, Co, Ni、及びCuがより好ましい。これらの金属は単独でも2種以上の含有されていてもよい。

## 【0060】

更に、本発明の製造方法で作製した電極材は、上記リチウムと合金を形成する金属と遷移金属以外に、B、C、N、O、P及びSの中から選択される少なくとも一種以上の元素を含有する非晶質合金粒子からなるものであってもよい。これは、本発明の反応系内にリチウムと合金を形成する金属イオンと遷移金属イオン以外に、B、C、N、O、P及びSの中から選択される少なくとも一種以上の元素を有する化合物を共存させて調製することで得られるが、B、C、N、O、P、およびSの元素は上記金属元素よりも原子半径が小さいため非晶質化を容易にし、特にB、C、N、Pはより原子半径が小さく非晶質化に好ましい元素である。

## 【0061】

また、本発明の製造方法で作製した電極材は、非化学量論組成の非晶質  $S_n \cdot A \cdot X$  合金を主成分とする非晶質合金からなるものである。該式  $S_n \cdot A \cdot X$  中、Aは、上記遷移金属の少なくとも一種を示し、XはB、C、N、O、P及びSからなる群から選ばれる少なくとも一種を示す。但し、Xは含有されていなくてもよい。また、上記式の各原子の原子数について、 $S_n / (S_n + A + X) = 20 \sim 80$  原子%の関係を持つ。

本発明における非化学量論組成の非晶質合金とは、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合していない非晶質合金を意味する。因みに、二種以上の金属元素が簡単な整数比で結合、規則的な原子配列を有し構成金属とは全く異なる結晶構造をとるものは金属間化合物として知られているが、本発明の製造方法で作製した非化学量論組成の非晶質合金は該金属間化合物とは異なるものである。例えば、 $S_n - Co$ 合金では、 $S_n$ と $Co$ の原子比が簡単な整数比で表される。 $S_n2Co3$ 、 $S_nCo$ 、 $S_n2Co$ の組成が金属間化合物であることが一般的に広く知られているが、本発明の製造方法で作製した非化学量論組成の  $S_n - Co$  非晶質合金の組成比は、後述の実施例に示す様にこれらの金属間化合物の組成比とはずれている。

## 【0062】

非晶質合金粒子が非晶質相を含むかもしくは非晶質であるかは、以下の分析方

法により確認することができる。

CuK $\alpha$ 線源によるX線回折分析による回折角に対するピーク強度をとったX線回折チャートでは、本来、結晶質のピークはシャープであるのに対し、非晶質相を含有して来るとピークの半価幅が広がりブロードなピークとなり、完全に非晶質になるとX線回折ピークは全く認められなくなる。

また、X線回折分析の結果から計算される、ある原子からどれだけ隔たった点に他の原子がどれだけ存在しているかを示す関数である動径分布関数では、原子間距離が一定の結晶に見られる特定の距離の点に鋭いピークが現われるものとは異なり、非晶質では原子の大きさ付近の短距離での密度は大きい離れた長距離での密度は小さくなる。

電子線回折分析によって得られる電子線回折パターンでは、結晶のスポットパターンから非晶質に移っていくとリングパターン→ディフューズドリングパターン→ハローパターンへと変化していく。ディフューズドリングパターンだと非晶質相を有し、ハローパターンだと非晶質だと判断することができる。

さらに、示差走査熱量測定DSC (differential scanning calorimeter) 分析では、非晶質相を有した金属粉の加熱（例えばスズ合金であれば200℃から600℃程度の範囲）で結晶化による発熱ピークが観測される。

非晶質相の割合が多くなると、結晶質であったシャープなX線回折チャートのピークはピークの半価幅が広がり、よりブロードとなる。

### 【0063】

本発明の製造方法で作製した非晶質合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折に現れるメインピークの半値幅が、0.2°以上であり、好ましくは0.5°以上である。また、本発明の製造方法で作製した非晶質合金は、CuK $\alpha$ 線のX線回折 $2\theta = 20^\circ \sim 50^\circ$ の範囲に現れるピークの半値幅が、0.2°以上であり、好ましくは0.5°以上である。

また、非晶質合金粒子の結晶子、特に電極構造体に対して充放電を行う以前（未使用の状態）での合金粒子のX線回折分析から計算される結晶子の大きさが、好ましくは50nm以下の範囲、より好ましくは20nm以下の範囲である。

尚、本発明において、粒子の結晶子の大きさとは、線源にCuK $\alpha$ を用いたX線回折曲線のピークの半値幅と回折角から次のScherrerの式を用いて決定したものである。

$$L_c = 0.94\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (\text{Scherrerの式})$$

$L_c$  : 結晶子の大きさ

$\lambda$  : X線ビームの波長 (nm)

$\beta$  : ピークの半値幅 (rad)

$\theta$  : 回折線のブラッグ角 (rad)

前記非晶質相を有する合金粒子を不活性ガス雰囲気下もしくは水素ガス雰囲気下で、600℃以上の温度で熱処理して結晶化したものから得られるX線回折ピーク強度を結晶質100% (強度 $I_c$ ) とすることで、非晶質相の割合を簡便に求めることができる。

前記非晶質相を有する合金粒子のX線回折ピーク強度を $I_a$ とすると非晶質相の割合は  $(1 - I_a / I_c) \times 100\%$  である。

本発明では上記式から計算される非晶質の割合は30%以上あることが好ましく、50%以上あることがより好ましい。

#### 【0064】

本発明の製造方法で作製された非晶質Sn・A・X合金の具体的な代表例としては、以下に示すものが挙げられる。

即ち、X元素は含有せずに、Sn元素と遷移金属元素Aとを含有し、該遷移金属元素Aが、Co, Ni, Fe, Cu, Cr, およびMnの中から選ばれるものである場合の非晶質合金の具体的代表例として、Sn-Co非晶質合金、Sn-Ni非晶質合金、Sn-Fe非晶質合金、Sn-Cu非晶質合金、Sn-Cr非晶質合金、Sn-Co-Ni非晶質合金、Sn-Co-Cu非晶質合金、Sn-Co-Fe非晶質合金、Sn-Ni-Cu非晶質合金、Sn-Ni-Fe非晶質合金、Sn-Co-Fe-Ni-Cr非晶質合金、Sn-Co-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金、Sn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr非晶質合金、及びSn-Co-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn非晶質合金が挙げられる。

Sn元素、遷移金属元素A、及び元素Xを含有し、前記遷移金属元素Aが、C

o, Ni, Fe, Cu, Cr, およびMnの中から選ばれるものであり、前記元素XがB、C、N、O、P及びSの中から選ばれる少なくとも一種の元素である場合の非晶質合金の具体的代表例として、Sn-C-O-C非晶質合金、Sn-Ni-C非晶質合金、Sn-Fe-C非晶質合金、Sn-Cu-C非晶質合金、Sn-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金、Sn-C-O-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金、Sn-Cu-Fe-Ni-Cr-C非晶質合金、Sn-C-O-Fe-Ni-Cr-Mn-C非晶質合金、Sn-C-O-Cu-Fe-Ni-Cr-Mn-C非晶質合金、Sn-C-O-P非晶質合金、Sn-Ni-P非晶質合金、Sn-Fe-P非晶質合金、Sn-Cu-P非晶質合金、Sn-C-O-B非晶質合金、Sn-Ni-B非晶質合金、Sn-Fe-B非晶質合金、Sn-Cu-B非晶質合金、Sn-C-O-P非晶質合金、Sn-Cu-B非晶質合金、Sn-C-O-N非晶質合金、Sn-Ni-N非晶質合金、Sn-Fe-N非晶質合金、Sn-Cu-N非晶質合金、Sn-C-O-S非晶質合金、Sn-Ni-S非晶質合金、Sn-Fe-S非晶質合金、及びSn-Cu-S非晶質合金が挙げられる。

## 【0065】

本発明の製造方法で作製した電極材は、好ましくは、平均粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲である非晶質合金粒子からなるものである。該非晶質合金粒子は、粒度分布が、好ましくは $0.01\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の範囲である。これは、化学的に還元して合金を作製する際、溶媒中でこの還元反応を行うので、反応系全体で均一に還元が起るため生成する合金粒子の形状と粒径が均一になり易く、還元反応の際に攪拌することでさらに効果が大きくなることによる。ここでの平均粒径及び粒度分布の測定方法としては、レーザー散乱法で測定する方法、走査型電子顕微鏡で測定する方法が挙げられる。

また、本発明の製造方法で作製した電極材の比表面積は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。この比表面積は、ガス吸着を用いたBET (Brunauer-Emmett-Teller) 法で計測される。

## 【0066】

本発明の電極構造体およびその製造方法について説明する。図4は、本発明の



製造方法で作製した電極材からなる電極構造体 4 0 5 の一実施態様の断面を模式的に示す概念図である。集電体 4 0 0 上に非晶質合金材料 4 0 1 に導電補助材 4 0 3 と結着剤 4 0 2 を加えて成形した層（活物質層） 4 0 4 から構成されている。

## 【 0 0 6 7 】

以下では、電極構造体 4 0 5 の作製方法の一例について説明する。先ず、上述した非晶質合金材料（4 0 1）、結着剤（4 0 2）、導電補助材（4 0 3）を混合し、溶媒を添加して粘度を調整して、ペースト状物を調製する。該ペースト状物を集電体 4 0 0 上に塗布し、乾燥して電極構造体 4 0 5 を形成する。ここで形成される電極構造体は、必要に応じてロールプレス等でその厚みを調整することができる。

上記の塗布方法としては、例えば、コーター塗布方法、スクリーン印刷法が適用できる。また、溶剤を添加することなく上記主材と導電補助材と結着剤を、或いは結着剤を混合せずに上記主材と導電補助材のみを、集電体上に加圧成形して、電極材層を形成することも可能である。

## 【 0 0 6 8 】

## （集電体）

集電体 4 0 0 は、充電時の電極反応で消費する電流を効率よく供給するあるいは放電時の発生する電流を集電する役目を担っている。特に電極構造体 4 0 0 をリチウム二次電池の負極に適用する場合、集電体 4 0 0 を形成する材料としては、電気伝導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質の材料が望ましい。そうした材料の好ましい例としては、電気化学反応でリチウムと合金化しない材料である、銅、ニッケル、鉄、ステンレススチール、チタンから選択される一種類以上の金属材料から成るものが挙げられる。また、集電体の形状としては、板状であるが、この“板状”とは、厚みについては実用の範囲上で特定されず、厚み約 1 0 0  $\mu$ m 程度もしくはそれ以下のいわゆる“箔”と称される形態をも包含する。また、板状であって、例えばメッシュ状、スポンジ状、繊維状をなす部材、パンチングメタル、エキスパンドメタル等を採用することもできる。

## 【 0 0 6 9 】

## (結着剤)

結着剤としては、高分子材料が好ましく、高分子材料としては非水溶性有機高分子材料も使用可能であるが、水溶性有機高分子材料がより好ましい。

上記非水溶性有機高分子材料の例としては、ポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、4フッ化エチレンポリマー、3フッ化エチレンポリマー、2フッ化エチレンポリマー、エチレン-4フッ化エチレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合ポリマー、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合ポリマーや3フッ化塩化エチレンポリマーなどのフッ素含有ポリマー、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー、シリコン樹脂、ポリ塩化ビニル、またはポリビニルブチラールが挙げられる。

特に好ましい結着剤としての水溶性高分子材料の具体例としては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、シアノエチルセルロース、エチル-ヒドロキシエチルセルロース、でんぷん、デキストラン、プルラン、ポリサルコシン、ポリオキシエチレン、ポリN-ビニルピロリドン、アラビアゴム、トラガカントゴム、またはポリビニルアセテートなどが挙げられる。

こうした結着剤の上記電極材層を占める割合は、充電時により多くの活物質量を保持するために、1～20重量%の範囲とすることが好ましく、2～10重量%の範囲とすることがより好ましい。

## 【0070】

## (導電補助材)

導電補助材としては、アセチレンブラックやケッチェンブラックなどの非晶質炭素や黒鉛構造炭素などの炭素材、ニッケル、銅、銀、チタン、白金、アルミニウム、コバルト、鉄、クロム、などが用いられる。当該導電補助材としては、例えば炭素材料や金属材料を、好ましくは電極材料層の0～30重量%の範囲で配合して用いる。上記導電補助材の形状として好ましくは、球状、フレーク状、フィラメント状、繊維状、スパイク状、針状、などが挙げられ、より好ましくは、こ

これらの形状から選択される異なる二種類以上の形状を採用することにより、電極材料層形成時のパッキング密度を上げて電極構造体のインピーダンスを低減することができる。

## 【0071】

本発明の製造方法で作製した電極材は、従来の黒鉛等の炭素材料に比べて、充電時に体積膨張があるために、非晶質合金粒子を主に用いて集電体上に形成した活物質層（電極材層）の密度は、高すぎると充電時の体積膨張で集電体との剥がれを引き起こし、低すぎると粒子間の接触抵抗が増し集電能が低下するので、好ましくは $2.0 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲、より好ましくは $2.3 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることがよい。

## 【0072】

本発明のリチウム二次電池およびその製造方法について説明する。

## （リチウム二次電池）

図5は、本発明のリチウム二次電池の断面を模式的に示す概念図であり、本発明の電極構造体である負極502と正極503が、イオン伝導体（電解質）504を介して対向し電池ハウジング（ケース）507内に収容され、負極502、正極503は、夫々負極端子505、正極端子506に接続している。

## 【0073】

## （負極）

前記負極502としては、上述した本発明の電極構造体405が使用できる。

## 【0074】

## （正極）

前記本発明の電極構造体を用いた負極502の対極となる正極503は、少なくともリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から成り、好ましくはリチウムイオンのホスト材となる正極活物質から形成された層と集電体から成る。さらに該正極活物質から形成された層は、リチウムイオンのホスト材となる正極活物質と結着剤、場合によってはこれらに導電補助材を加えた材料から成るのが好ましい。

## 【0075】

リチウム二次電池に用いるリチウムイオンのホスト材となる正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物、リチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物が用いられる。本発明の二次電池の正極活物質としては、より好ましくはリチウム元素を含有するリチウム-遷移金属酸化物、リチウム-遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属窒化物を使用する。遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物の遷移金属元素としては、例えば、d 殻あるいは f 殻を有する金属元素であり、Sc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag, Au が好適に用いられる。

上記正極活物質（正極材料）もインターカレートするリチウムイオンの量（すなわち蓄電容量）を多くするために、非晶質相を有した材料を使用するのがより好ましい。非晶質相を有する正極活物質は負極材料の非晶質合金粒子同様（回折角  $2\theta$  に対する X 線回折強度の）X 線回折チャートの  $2\theta$  に対する主ピークの半価幅が  $0.2^\circ$  以上であることが好ましく、 $0.5^\circ$  以上であることがより好ましい。

#### 【0076】

上記正極活物質の形状が粉末である場合には、結着剤を用いるか、焼結させて正極活物質層を集電体上に形成して正極を作製する。また、上記正極活性物質粉の導電性が低い場合には、前記電極構造体の活物質層の形成と同様に、導電補助材を混合することが適宜必要になる。上記導電補助材並びに結着材としては、前述した本発明の電極構造体（405）に用いられるものが同様に使用できる。上記集電体の材料としてはアルミニウム、チタン、白金、ニッケル、ステンレススチールなどが挙げられる。集電体の形状としては電極構造体（405）に用いる集電体の形状と同様なものを使用できる。

#### 【0077】

##### （イオン伝導体）

本発明のリチウム二次電池のイオン伝導体には、電解液（支持電解質を溶媒に溶解させて調製した支持電解質溶液）を保持させたセパレータ、固体電解質、電

解液を高分子ゲルなどでゲル化した固形化電解質、などのリチウムイオンの伝導体を使用できる。

本発明の二次電池に用いるイオン伝導体の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが必要である。

支持電解質としては、例えば、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 等の酸、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) とルイス酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$  ( $\text{Ph}$ : フェニル基)) からなる塩、及びこれらの混合塩、が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、等の陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

#### 【0078】

上記支持電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキサゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、又は、これらの混合液が使用できる。

上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

#### 【0079】

電解液の漏洩を防止するために、固体電解質もしくは固形化電解質を使用するのが好ましい。固体電解質としては、リチウム元素とケイ素元素とリン元素と酸素元素から成る酸化物などのガラス、エーテル構造を有する有機高分子の高分子

錯体、などが挙げられる。固形化電解質としては、前記電解液をゲル化剤でゲル化して固形化したものが好ましい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸液するようなポリマー、シリカゲルなどの吸液量の多い多孔質材料を用いるのが望ましい。上記ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。さらに、上記ポリマーは架橋構造のものがより好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

## (セパレータ)

上記セパレータは、二次電池内で負極 5 0 2 と正極 5 0 3 の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。電解液を保持したセパレータは、イオン伝導体として機能する。

該セパレータとしては、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、該セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、などの不織布あるいはマイクロポア構造の材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は、金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいため、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は、不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合には、より安全性を高めることができる。

## 【 0 0 8 1 】

## (電池の形状と構造)

本発明のリチウム二次電池の具体的な形状としては、例えば、扁平形、円筒形、直方体形、シート形などがある。又、該電池の構造としては、例えば、単層式、多層式スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒形の電池は、負極と正極の間にセパレータを挟んで巻くことによって、電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特徴を有する。また、直方体やシート形の電池は複数の電池を収納して構成する機器の収納スペースを有効に利用することができる特徴を有する。

## 【0082】

以下では、図6、図7を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図6は単層式扁平形（コイン形）電池の断面図であり、図7はスパイラル式円筒型電池の断面図を表している。これらのリチウム電池は、基本的には図5と同様な構成で、負極、正極、イオン伝導体（電解質・セパレータ）、電池ハウジング、出力端子を有する。

図6、図7において、601と703は負極、603と706は正極、604と708は負極端子（負極キャップまたは負極缶）、605と709は正極端子（正極缶又は正極キャップ）、602と707はイオン伝導体、606と710はガスケット、701は負極集電体、704は正極集電体、711は絶縁板、712は負極リード、713は正極リード、714は安全弁である。

## 【0083】

図6に示す扁平型（コイン型）の二次電池では、正極材料層を含む正極603と負極材料層を備えた負極601が少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体602を介して積層されており、この積層体が正極端子としての正極缶605内に正極側から収容され、負極側が負極端子としての負極キャップ604により被覆されている。そして正極缶内の他の部分にはガスケット606が配置されている。

## 【0084】

図7に示すスパイラル式円筒型の二次電池では、正極集電体704上に形成された正極（材料）層705を有する正極と、負極集電体701上に形成された負極（材料）層702を有した負極703が、少なくとも電解液を保持したセパレータのイオン伝導体707を介して対向し、多重に巻回された円筒状構造の積層体を形成している。当該円筒状構造の積層体が、負極端子としての負極706内に収容されている。また、当該負極缶706の開口部側には正極端子としての正極キャップ709が設けられており、負極缶内の他の部分においてガスケット710が配置されている。円筒状構造の電極の積層体は絶縁板711を介して正極キャップ側と隔てられている。正極706については正極リード713を介して正極キャップ709に接続されている。又負極703については負極リード71

2 を介して負極缶 7 0 8 と接続されている。正極キャップ側には電池内部の内圧を調整するための安全弁 7 1 4 が設けられている。

前記負極 6 0 1 の活物質層、及び前記負極 7 0 3 の活物質層 7 0 2 は、上述した本発明の製造方法で作製した非晶質合金材料粒子を用いて形成されたものである。

#### 【 0 0 8 5 】

以下では、図 6 や図 7 に示した電池の組み立て方法の一例を説明する。

(1) 先ず、負極 (6 0 1, 7 0 3) と成形した正極 (6 0 3, 7 0 6) の間に、セパレータ (6 0 2, 7 0 7) を挟んで、正極缶 (6 0 5) または負極缶 (7 0 8) に組み込む。

(2) 次いで、電解質を注入した後、負極キャップ (6 0 4) または正極キャップ (7 0 9) とガスケット (6 0 6, 7 1 0) を組み立てる。

(3) 上記 (2) で得られたものを、かしめることによって、電池を完成する。

尚、上述したリチウム電池の材料調製、及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

#### 【 0 0 8 6 】

上述のような二次電池を構成する部材について説明する。

(絶縁パッキング)

ガスケット (6 0 6, 7 1 0) の材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルフォン樹脂、各種ゴムが使用できる。電池の封口方法としては、図 6 と図 7 のように絶縁パッキングを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が用いられる。また、図 5 の絶縁板の材料としては、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

#### 【 0 0 8 7 】

(外缶)

電池の外缶として、電池の正極缶または負極缶 (6 0 5, 7 0 8)、及び負極キャップまたは正極キャップ (6 0 4, 7 0 9) から構成される。外缶の材料と



しては、ステンレススチールが好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板や銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

図6では正極缶(605)が、図7では負極缶(708)が電池ハウジング(ケース)を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶または負極缶が電池ハウジングを兼用しない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも鉄、亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は、金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材が挙げられる。

【0088】

(安全弁)

リチウム二次電池には、電池の内圧が高まった時の安全対策として、安全弁が備えられている。該安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、破裂箔などが使用できる。

【0089】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載における、部及び%はそれぞれ重量部、重量%を意味する。

【0090】

(実施例1)

本実施例では、図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。正極にはコバルト酸リチウムを使用し、負極には以下の本発明の方法で調製したスズ-ニッケル(Sn-Ni)非晶質合金材料を使用した。

以下では図6を参照して、電池の各構成物の作製手順と、電池の組み立てについて説明する。

【0091】

(1) 負極601の作製

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4)

・5水和物5.3部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化ニッケル

(2)・6水和物10.7部、錯化剤としてのクエン酸3ナトリウム・2水和物75.0部、エチレンジアミン四酢酸8.8部、及び酢酸カリウム8.8部を、水100部に加え、良く攪拌し混合液を得た。該混合液を、図2に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロート及びガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を窒素ガス雰囲気を保つためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から系外に放出した。この反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3)23.1部を水73.3部に溶かした溶液を70℃に加熱した後、添加ロートから反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の溶液のpH値を測定したところ、pH0.1であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、反応容器内の水溶液を攪拌しながらpHが8.0になるように水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、30分間70℃で加熱を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末からなる生成物を得た。

## 【0092】

得られた合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ(Sn)及びニッケル(Ni)のみでその他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、スズ元素、ニッケル元素の該合金粉末中の含有量はそれぞれ原子数濃度で61、39%であった。さらに、該合金粉末を株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、図8の(1)に示した様に半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることがわかった。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.9^\circ$ と $43.8^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.8^\circ$ と $0.6^\circ$ であった。該X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ11nm、15nmであった。この結果から、得られた上記合金粉末は非晶質ものであることが判明した。また、得られた上記スズ-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、該合金粉末の平均粒子径は0.

23  $\mu\text{m}$ であり、また窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は80  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、得られた当該スズ-ニッケル合金粉末90部に、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

#### 【0093】

##### (2) 正極603の作製

コバルト酸リチウム粉末90部に、アセチレンブラック5部及びポリフッ化ビニリデン5部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン100部を添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としてのアルミニウム箔のひょうめんに塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して正極603を作製した。

#### 【0094】

##### (3) 電解液607の作製

十分に水分を除去したエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを等量混合した混合溶媒を調整した。得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M( $\text{mol/l}$ )溶解し、電解液を得た。

#### 【0095】

##### (4) セパレーター607

ポリエチレンの微孔性フィルムをセパレーターとして準備した。

#### 【0096】

##### (5) 電池の組み立て

前記負極601と前記正極603の間に、前記電解液を保持した前記セパレーター607を挟み、チタンクラッドのステンレススチール材からなる正極缶606に挿入した。次いで、該正極缶606に、ポリプロピレンからなる絶縁パッキング610とチタンクラッドのステンレススチール材からなる負極キャップ605をかぶせ、かしめてリチウム二次電池を得た。ここでの組立工程は全て乾燥ア

ルゴンガス雰囲気下で行った。尚、該リチウム二次電池は正極の容量を負極に比べて大きくした負極容量規制の電池とした。

## 【0097】

## (電池の性能評価)

実施例1で作製したリチウム二次電池について、充放電サイクル試験を介して、電池容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の評価を行った。

充放電サイクル試験は、以下のようにして行った。即ち、充電は正極活物質から計算される電気容量を基準として得た0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流にて行い、電池電圧が4.2Vに達した時点で4.2Vの定電圧充電に切り換えて計10時間充電し、10分間休止の後、0.1C(容量/時間の0.1倍の電流)値の定電流で電池電圧が2.8Vに到達するまで放電し、10分間休止する、サイクルを1サイクルとして、充放電サイクル試験を3サイクルまで行った。電池容量は、3サイクル目の放電電気量から求めた単位重量当たりの値にて評価した。

## 【0098】

充放電クーロン効率は、次のようにして求めた。即ち、上記充放電サイクル試験を施した時の充電電気量に対する放電電気量の割合を計算し、充放電クーロン効率として評価した。また、サイクル寿命は、上記充放電サイクル試験で得られた3サイクル目の放電電気容量を基準として、0.5C(容量/時間の0.5倍の電流)の充放電と、10分間の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとして充放電サイクル試験を行い、電池容量の60%を下回ったサイクル回数により評価した。

得られた評価結果を表1にまとめて示す。

## 【0099】

## (実施例2)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

## 【0100】

(負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4)・5水和物5.3部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化コバルト(2)・6水和物10.7部、錯化剤としてのクエン酸3ナトリウム・2水和物75.0部、エチレンジアミン四酢酸8.8部、及び酢酸カリウム8.8部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を窒素ガス雰囲気を保つためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3)23.1部を水73.3部に溶かした溶液を70℃に加温した後、添加ロートから反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の溶液のpH値を測定したところ、pH0.1であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、反応容器内の水溶液を攪拌しながらpHが8.0になるように水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、30分間70℃で加熱を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-コバルト合金粉末を得た。

## 【0101】

得られたスズ-コバルト合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、該合金粉末はスズおよびコバルトのみでその他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素及びコバルト元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で75、25%であった。さらに、該合金粉末を株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが2 $\theta$ =25~50°に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク(2 $\theta$ =30.4°と43.0°)の半価幅はそれぞれ0.6°と0.8°であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からSc

h e r r e r の式に基づいて算出される結晶子サイズは、それぞれ 1 4 n m と 1 1 n m であった。この結果から、得られた該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該スズ-コバルト合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は 0 . 4  $\mu$  m であり、また窒素ガスを使用した B E T 法で測定した比表面積は 7 5 m<sup>2</sup>/g であった。

次いで、上記スズ-コバルト合金粉末 9 0 部に、アセチレンブラックの炭素粉 5 部とポリフッ化ビニリデン粉 5 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 1 0 0 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、1 5 0℃で減圧乾燥して負極 6 0 1 を作製した。

#### 【 0 1 0 2 】

##### (実施例 3)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様にして性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

#### 【 0 1 0 3 】

##### (負極 6 0 1 の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4)・5水和物 1 1 . 0 部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化ニッケル(2)・6水和物 7 . 1 部、錯化剤としてのクエン酸 3 ナトリウム・2水和物 7 5 . 0 部、エチレンジアミン四酢酸 8 . 8 部、及び酢酸カリウム 8 . 8 部を、水 1 0 0 部に加え、良く攪拌して混合液を得た。この混合液を、図 2 記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 7 0℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3) 2 7 . 8 部を水 8 7 . 9 部に溶かした溶液を 7 0℃に加温した後、添加ロートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合

の工程は1分以内で行った。この時点の溶液のpH値を測定したところ、pH 0.05であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、反応容器内の水溶液を攪拌しながらpHが7.0になるように水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、2時間90℃で加熱を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

## 【00104】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、該合金粉末はスズ、ニッケル、チタン及び酸素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで該合金粉末について、誘導結合プラズマ発光分光計およびX線光電子分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル元素、チタン元素及び酸素元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で48、39、5、8%であった。さらに、該合金粉末を株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線元にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.6^\circ$ と $43.7^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.8^\circ$ と $0.9^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズは、それぞれ11nmと10nmであった。この得られた結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該スズ-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.49\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $52\text{m}^2/\text{g}$ であった。次いで、上記スズ-ニッケル合金粉末90部を遊星ボールミル装置で1時間粉碎した後、得られたものに、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部及びカルボキシメチルセルロース3部を混合し、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

## 【0105】

(実施例4)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

## 【0106】

## (負極 601 の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4)・5水和物 5.3 部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化ニッケル(2)・6水和物 10.7 部、錯化剤としてのクエン酸 3 ナトリウム・2 水和物 75.0 部、及びエチレンジアミン四酢酸 8.8 部を、水 100 部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ポートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を窒素ガス雰囲気につためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 36℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3) 23.1 部を水 73.3 部に溶かした溶液を 36℃に調整した後、添加ポートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。この時点の該反応容器内の溶液の pH 値を測定したところ、pH 0.1 であった。さらに、添加ポートに 8 N の水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらその pH 値が 10.0 になるように水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、15 分間 36℃で加熱を続けた。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

## 【0107】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まず X 線マイクロアナリシスで分析したところ、該合金粉末はスズおよびニッケルのみでその他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素及びニッケル元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で 75、25% であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X 線回折装置 RINT 200



0にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線チャートの主ピーク( $2\theta = 30.6^\circ$ と $43.7^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.6^\circ$ と $0.7^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ $14\text{ nm}$ と $13\text{ nm}$ であった。この結果から、得られた合金粉は非晶質のものであることが判明した。また、該スズ-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.24\text{ }\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $95\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記スズ-ニッケル合金粉末90部を遊星ボールミル装置で1時間粉碎した後、得られたものに、アセチレンブラックの炭素粉5部とポリフッ化ビニリデン粉5部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$ で減圧乾燥して負極601を作製した。

#### 【0108】

##### (実施例5)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

#### 【0109】

##### (負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4) $\cdot$ 5水和物11.0部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化ニッケル(2) $\cdot$ 6水和物7.1部、錯化剤としてのクエン酸3ナトリウム $\cdot$ 2水和物50.0部と、及びリン酸水素ナトリウム2.0部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2に記載の攪拌装置、還流装置、添加ポートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を窒素ガス雰囲気につためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から

系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての亜硫酸ナトリウム45.0部を水168.9部に溶かした溶液を70℃に加熱した後、該反応容器内の内容物を攪拌しながら添加ロートから該反応容器内に添加し、30分間70℃で加熱を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH5.7であった。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

## 【0110】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、ニッケル元素及び硫黄元素のみが検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル元素及び硫黄元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で58、40、2%であった。さらに、該合金粉末を株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.4^\circ$ と $43.6^\circ$ )の半価幅はそれぞれ0.5と0.6°であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ17nmと15nmであった。この得られた結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は0.4 $\mu$ mであり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は32m<sup>2</sup>/gであった。

次いで、上記スズ-ニッケル合金粉末90部に、アセチレンブラックの炭素粉5部、ポリビニルアルコール2部及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部を添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

## 【0111】

## (実施例 6)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

## 【0 1 1 2】

## (負極 6 0 1 の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての塩化スズ(4)・5 水和物 1 1. 2 部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての塩化ニッケル(2)・6 水和物 2. 5 部、錯化剤としてのクエン酸 3 ナトリウム・2 水和物 3 7. 5 部、及びラウリル酸ナトリウム 2 部を、水 5 0 部及びエタノール 5 0 部の混合溶媒に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 2 5℃にし、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3) 4 6. 3 部を水 1 0 3. 7 部に溶かした溶液を 2 5℃にした後、添加ロートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物の pH 値を測定したところ、pH 0. 0 3 であった。さらに、添加ロートに 8 N の水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらその pH 値が 7. 0 になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、2 5℃で 2 時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、5 0℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

## 【0 1 1 3】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まず X 線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、ニッケル元素、チタン元素及び酸素元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計および X 線光電子分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル元素、チタン元

素及び酸素元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で 6 8、1 8、1 5、9 %であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置 R I N T 2 0 0 0 にて、線源に C u の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが  $2\theta = 25 \sim 50^\circ$  に発現していることが判った。また X 線回折チャートの主ピーク ( $2\theta = 30.6^\circ$  と  $43.7^\circ$ ) の半価幅はそれぞれ  $0.4^\circ$  と  $0.5^\circ$  であった。この X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から S c h e r r e r の式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ 2 1 n m と 1 8 n m であった。この結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は  $0.33 \mu\text{m}$  であり、窒素ガスを使用した B E T 法で測定した比表面積は  $31 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

上記スズ-ニッケル合金粉末 9 0 部に、グラファイト 5 部、ポリビニルアルコール 2 部及びカルボキシメチルセルロース 3 部を混合した後、水 1 0 0 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$  で減圧乾燥して負極 6 0 1 を作製した。

【0 1 1 4】

(実施例 7)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

【0 1 1 5】

(負極 6 0 1 の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物としての硝酸スズ(2) 3. 6 部、遷移金属を含有する遷移金属化合物としての硝酸ニッケル(2) 1 3. 7 部、及び錯化剤としてのクエン酸 3 ナトリウム・2 水和物 2 6. 5 部を、水 1 0 0 部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余

剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで40℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての塩化チタン(3)83.4部を水264部に溶かした溶液を25℃にした後、の添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH0.02であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらそのpH値が7.0になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、40℃で2時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

#### 【0116】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、ニッケル元素、チタン元素及び酸素元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計およびX線光電子分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル元素、チタン元素及び酸素元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で47、30、23、10%であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.6^\circ$ と $43.7^\circ$ )の半価幅はそれぞれ0.2°と0.3°であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ43nmと30nmであった。この結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $1.12 \mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $11 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記スズ-ニッケル合金粉末90部に、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部、及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体とし

ての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

## 【0117】

## (実施例8)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

## 【0118】

## (負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物として塩化スズ(4)・5水和物11.0部、遷移金属を含有する遷移金属化合物として塩化ニッケル(2)・6水和物3.6部及び塩化コバルト(2)・6水和物3.5部、錯化剤としてクエン酸3ナトリウム・2水和物75.0部及びエチレンジアミン四酢酸8.8部、及び酢酸カリウム8.8部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気につためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤として塩化チタン(3)27.8部を水87.9部に溶かした溶液を70℃に加温した後、添加ロートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH0.05であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらそのpH値が7.0になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、90℃で2時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル-コバルト合金粉末を得た。

## 【0119】

得られたスズ-ニッケル-コバルト合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、ニッケル元素及びコバルト元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル元素及びコバルト元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で61、14、25%であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.6^\circ$ と $43.5^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.8^\circ$ と $1.0^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ11nmと9nmであった。この結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該合金粉末をレーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.35\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $77\text{m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記スズ-ニッケル-コバルト合金の粉末90部に、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部、及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$ で減圧乾燥して負極601を作製した。

【0120】

(実施例9)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

【0121】

(負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物として塩化スズ(4)・

5水和物5.3部及び塩化インジウム(3)4.5部、遷移金属を含有する遷移金属化合物として塩化ニッケル(2)・6水和物10.7部、錯化剤としてクエン酸3ナトリウム・2水和物75.0部及びエチレンジアミン四酢酸8.8部、及び酢酸カリウム8.8部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤として塩化チタン(3)33.0部を水104.7部に溶かした溶液を70℃に加温した後、添加ロートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH0.05であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらそのpH値が7.0になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、70℃で1時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-インジウム-ニッケル合金粉末を得た。

#### 【0122】

得られたスズ-インジウム-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、インジウム元素及びニッケル元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、インジウム元素及びニッケル元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で65、10、25%であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.7^\circ$ と $43.7^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.8^\circ$ と $0.8^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ11nmと11nmであった。



この結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該スズ-インジウム-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.31\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $62\text{m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記スズ-インジウム-ニッケル合金粉末90部に、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部、及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、 $150^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥して負極601を作製した。

### 【0123】

#### (実施例10)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

### 【0124】

#### (負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物として塩化亜鉛(2)6.1部、遷移金属を含有する遷移金属化合物として塩化ニッケル(2)・6水和物10.7部と、錯化剤としてクエン酸3ナトリウム・2水和物40.0部及びエチレンジアミン四酢酸2ナトリウム4.2部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気につためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで $70^{\circ}\text{C}$ に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤として次亜リン酸ナトリウム25.0部を水75部に溶かした溶液を $70^{\circ}\text{C}$ に加熱した後、該反応容器内の内容物を攪拌しながら添加ロートから該溶液を該反応容器内に添加し、 $70^{\circ}\text{C}$ で1時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応

容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH6.5であった。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、亜鉛-ニッケル合金粉末を得た。

## 【0125】

得られた亜鉛-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、亜鉛元素、ニッケル元素及びリン元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中の亜鉛元素、ニッケル元素及びリン元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で73、23、4%であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、X線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 43.2^\circ$ )の半価幅は $0.5^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズは18nmであった。この結果から、該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該鉛-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.9\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $17\text{m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記亜鉛-ニッケル合金粉末90部に、アセチレンブラックの炭素粉5部及びポリフッ化ビニリデン粉5部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

## 【0126】

## (実施例11)

本実施例では、以下のようにして調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

## 【0127】

(負極 6 0 1 の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物として塩化インジウム(3) 4. 5 部、遷移金属を含有する遷移金属化合物として塩化ニッケル(2)・6 水和物 1 0. 7 部、錯化剤としてクエン酸 3 ナトリウム・2 水和物 4 0. 0 部及びエチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 4. 2 部を、水 1 0 0 部に加え、良く攪拌し混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 7 0 °C に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としてチオ硫酸ナトリウム 7. 5 部を水 2 5 部に溶かした溶液を 7 0 °C に加温した後、該反応容器内の内容物を攪拌しながら該溶液を添加ロートから該反応容器内に添加し、7 0 °C で 1 時間反応を続けた。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物の pH 値を測定したところ、pH 6. 5 であった。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、5 0 °C で真空乾燥し、インジウム-ニッケル合金粉末を得た。

【0 1 2 8】

得られたインジウム-ニッケル合金粉末を、まず X 線マイクロアナリシスで分析したところ、インジウム元素、ニッケル元素及び硫黄元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のインジウム元素、ニッケル元素及び硫黄元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で 4 8、4 4、8 % であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X 線回折装置 R I N T 2 0 0 0 にて、線源に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートの主ピーク (2  $\theta$  = 3 2. 8°、4 3. 5°) の半価幅は 0. 5° と 0. 6° であった。この X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から S c h e r r e r の式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ 1 7 n m と 1 5 n m であった。この結果から該合金粉末は非晶質のもであることが判明した。また、該インジウム-ニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は

0.8  $\mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は26  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記インジウム－ニッケル合金粉末90部に、アセチレンブラックの炭素粉5部とポリフッ化ビニリデン粉5部を混合した後、N－メチル－2－ピロリドン100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

【0129】

(実施例12)

本実施例では、以下のように図3に記載の連続製造装置を使用して調製した合金材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

【0130】

(負極601の作製)

リチウムと合金を形成する金属を含有する金属化合物として塩化スズ(4)・5水和物53部、遷移金属を含有する遷移金属化合物として塩化ニッケル(2)・6水和物107部、錯化剤としてクエン酸3ナトリウム・2水和物750部及びエチレンジアミン四酢酸88部、及び酢酸カリウム88部、及び水914部を、図3に記載の窒素ガスを導入した連続製造装置の原料添加装置302に導入し、良く攪拌し、得られた混合溶液を温度制御装置で70℃に加熱した。次いで、還元剤として塩化チタン(3)231部と、水769部を窒素ガスを導入した還元剤添加装置303に加え良く攪拌して70℃に加温し、8Nの水酸化カリウム水溶液を窒素ガスを導入した添加装置308に入れ良く攪拌して70℃に加温した。その後、各添加装置及び混合槽304と反応槽301の流量調節弁を開き所定流量に調節し、生成物回収容器309に回収した。各流量調節弁の流量は、原料添加装置302：還元剤添加装置303：アルカリ添加装置308：混合槽304：反応槽301＝2：1：1.5：3：4.5となるようにし、反応槽301を15分間で溶液が通過するように調節した。この際、混合槽304及び反応槽

301は70℃に、生成物回収容器は25℃に調節した。なお、混合槽と反応槽中の各溶液のpH値を測定したところ、0.1と7.4であった。その後、生成物回収容器309から生成物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズーニッケル合金粉末を得た。

#### 【0131】

得られたスズーニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素およびニッケル元素が検出され、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素及びニッケル元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で63、37%であった。さらに、該合金粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、半価幅が広がったピークが $2\theta = 25 \sim 50^\circ$ に発現していることが判った。またX線回折チャートの主ピーク( $2\theta = 30.9^\circ$ と $43.8^\circ$ )の半価幅はそれぞれ $0.7^\circ$ と $0.7^\circ$ であった。このX線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ12nmと13nmであった。この結果から該合金粉末は非晶質のものであることが判明した。また、該スズーニッケル合金粉末を、レーザー散乱法を利用した粒度分布計で測定したところ、平均粒子径は $0.24 \mu\text{m}$ であり、窒素ガスを使用したBET法で測定した比表面積は $78 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

次いで、上記スズーニッケル合金粉末90部に、グラファイト5部、ポリビニルアルコール2部、及びカルボキシメチルセルロース3部を混合した後、水100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

#### 【0132】

##### (比較例1)

本比較例では、以下のようにして調製した材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られ

た評価結果を表 1 に示す。

【0 1 3 3】

(負極 6 0 1 の作製)

塩化スズ(4)・5 水和物 2 1. 0 部、クエン酸 3 ナトリウム・2 水和物 7 5 . 0 部、エチレンジアミン四酢酸 8 . 8 部、及び酢酸カリウム 8 . 8 部を、水 1 0 0 部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に入れ、該反応容器内を窒素ガス雰囲気につためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 7 0 ℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、塩化チタン(3) 2 3 . 1 部を水 7 3 . 3 部に溶かした溶液を 7 0 ℃に調整した後、添加ロートから反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。この時点該反応容器内の内容物の pH 値を測定したところ、p H 0 . 1 であった。さらに、添加ロートに 8 N の水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらその pH 値が 8 . 0 になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、3 0 分間 7 0 ℃で 3 0 分間加熱処理した。なおこの添加混合の工程は 1 分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、5 0 ℃で真空乾燥し、スズ粉末を得た。

【0 1 3 4】

得られたスズ粉末を、まず X 線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素のみが検出され、その他の元素は検出されなかった。また、該粉末について、株式会社リガク製：X 線回折装置 R I N T 2 0 0 0 にて、線源に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から S c h e r r e r の式に基づいて算出される結晶子サイズは 5 2 n m であった。

次いで、このスズ粉末 9 0 部に、アセチレンブラックの炭素粉 5 部、ポリビニルアルコール 2 部、及びカルボキシメチルセルロース 3 部を混合した後、水 1 0 0 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、1 5 0 ℃で減圧乾燥して負極 6 0 1 を作製

した。

【0135】

(比較例2)

本比較例では、以下のようにして調製した材料からなる負極を用いた以外は、実施例1と同様にして図6に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例1と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表1に示す。

【0136】

(負極601の作製)

塩化スズ(4)・5水和物5.3部と、塩化ニッケル(2)・6水和物10.7部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に導入し、該反応容器内を窒素雰囲気を保つためガス導入管より窒素ガスを導入し、余剰の窒素ガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、塩化チタン(3)23.1部を水73.3部に溶かした溶液を70℃に調整した後、添加ロートから該反応容器内に添加し良く攪拌した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH0.1であった。さらに、添加ロートに8Nの水酸化カリウム水溶液を入れ、該反応容器内の内容物を攪拌しながらそのpH値が8.0になるように該水酸化カリウム水溶液を一気に添加し、70℃で30分間加熱処理した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、スズ-ニッケル合金粉末を得た。

【0137】

得られたスズ-ニッケル合金粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、スズ元素、ニッケル元素、及び酸素元素が検出せられ、その他の元素は検出されなかった。次いで誘導結合プラズマ発光分光計およびX線光電子分光計で分析したところ、該合金粉末中のスズ元素、ニッケル及び酸素元素の含有量はそれぞれ原子数濃度で30、5、65%であり、X線回折装置で定性分析したとこ

ろ、ほとんどが酸化スズと思われる結果となった。また、当該粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置 RINT 2000 にて、線源に Cu の  $K\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートの主ピーク ( $2\theta = 26.7^\circ$  と  $51.9^\circ$ ) の半価幅はそれぞれ  $0.3^\circ$  と  $0.4^\circ$  であった。この X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ 28 nm と 23 nm であった。

次いで、前記合金粉末 90 部に、アセチレンブラックの炭素粉 5 部、ポリビニルアルコール 2 部、及びカルボキシメチルセルロース 3 部を混合した後、水 100 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、 $150^\circ\text{C}$  で減圧乾燥して負極 601 を作製した。

【0138】

(比較例 3)

本比較例では合金材料を実施例 1 とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

【0139】

(負極 601 の作製)

アセトンとイソプロピルアルコールで脱脂洗浄し乾燥した厚み  $18\ \mu\text{m}$  の銅箔をカソード、スズ板をアノードとし、該カソードと該アノード間を 6 cm とし、硫酸銅を含まない下記組成の電解液中、液温  $25^\circ\text{C}$  で、攪拌を行いながら、該カソードと該アノード間に直流電界を印加して、カソード電流密度を、 $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$  とし、 $20\ \text{C}/\text{cm}^2$  通電して、金属スズから構成される層を形成した。なお、この時の前記カソードと前記アノード間の電圧は 1 V であった。

(電解液組成)

硫酸第 1 スズ	40 g / l
硫酸	60 g / l
ゼラチン	2 g / l



溶媒は水を用いた。

【0140】

水洗した後に、60 g/l の  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を溶解した水溶液中で、60℃の液温で、60秒間、処理した後に、水洗し、150℃で減圧乾燥し負極601を作製した。また、この電極を株式会社リガク製：X線回折装置 RINT 2000 にて、線源に Cu の  $K\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式に基づいて算出される結晶子サイズは 57 nm であった。

【0141】

(比較例 4)

本比較例では負極を実施例 1 とは異なる下記の方法で調製した以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

【0142】

(負極 601 の作製)

市販のスズ粉末 90 部に、アセチレンブラックの炭素粉 5 部とポリフッ化ビニリデン粉 5 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 100 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極 601 を作製した。尚、使用した市販のスズ粉末を株式会社リガク製：X線回折装置 RINT 2000 にて、線源に Cu の  $K\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から Scherrer の式に基づいて算出される結晶子サイズはそれぞれ 80 nm であった。

【0143】

(比較例 5)

本比較例では、負極形成用の粉末材料を下記の方法で調製した以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を

表1に示す。

【0144】

(負極601の作製)

塩化亜鉛(2)6.1部、クエン酸3ナトリウム・2水和物40.0部及びエチレンジアミン四酢酸2ナトリウム4.2部を、水100部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図2記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に導入し、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで70℃に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としての次亜リン酸ナトリウム25.0部を水75部に溶かした溶液を70℃に加温した後、該反応容器内の内容物を攪拌しながら添加ロートから該次亜リン酸ナトリウムの溶液を該反応容器内に添加し、70℃で1時間加熱処理した。なおこの添加混合の工程は1分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物のpH値を測定したところ、pH6.5であった。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、50℃で真空乾燥し、亜鉛粉末を得た。

【0145】

得られた亜鉛の粉末を、まずX線マイクロアナリシスで分析したところ、亜鉛元素のみ検出され、その他の元素は検出されなかった。また、この粉末について、株式会社リガク製：X線回折装置RINT2000にて、線源にCuのK $\alpha$ 線を用いた広角X線回折分析を行ったところ、X線回折チャートのピークの半価幅と回折角からScherrerの式に基づいて算出される結晶子サイズは51nmであった。次いで、この粉末90部に、アセチレンブラックの炭素粉5部とポリフッ化ビニリデン粉5部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン100部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、150℃で減圧乾燥して負極601を作製した。

【0146】

(比較例6)

本比較例では負極形成用の材料を実施例 1 とは異なる下記方法で調製した以外は、実施例 1 と同様にして図 6 に示す構造のリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池について、実施例 1 と同様に性能評価を行った。得られた評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 4 7 】

(負極 6 0 1 の作製)

塩化インジウム(3) 4. 5 部、くえん酸 3 ナトリウム・2 水和物 4 0. 0 部及びエチレンジアミン四酢酸 2 ナトリウム 4. 2 部を、水 1 0 0 部に加え、良く攪拌して混合液を得た。該混合液を、図 2 に記載の攪拌装置、還流装置、添加ロートおよびガス導入管を有する反応容器内に導入し、該反応容器内を不活性ガス雰囲気を保つためガス導入管よりアルゴンガスを導入し、余剰のアルゴンガスは還流装置から系外に放出した。該反応容器をウォーターバスで 7 0 °C に加熱し、内容物を攪拌装置にて良く攪拌した。次いで、還元剤としてのチオ硫酸ナトリウム 7. 5 部を水 2 5 部に溶かした溶液を 7 0 °C に加温した後、該反応容器内の内容物を攪拌しながら添加ロートから該チオ硫酸ナトリウムの溶液を該反応容器内に添加し、1 時間 7 0 °C で 1 時間処理した。尚、この添加混合の工程は 1 分以内で行った。この時点の該反応容器内の内容物の pH 値を測定したところ、pH 6. 5 であった。その後、該反応容器から内容物を取り出し、水洗し、5 0 °C で真空乾燥し、インジウム粉末を得た。

## 【 0 1 4 8 】

得られたインジウムの粉末を、まず X 線マイクロアナリシスで分析したところ、インジウム元素のみ検出され、その他の元素は検出されなかった。また、この粉末について、株式会社リガク製：X 線回折装置 R I N T 2 0 0 0 にて、線源に Cu の K  $\alpha$  線を用いた広角 X 線回折分析を行ったところ、X 線回折チャートのピークの半価幅と回折角から S c h e r r e r の式に基づいて算出される結晶子サイズは 5 3 n m であった。次いで、この粉末 9 0 部に、アセチレンブラックの炭素粉 5 部とポリフッ化ビニリデン粉 5 部を混合した後、N-メチル-2-ピロリドン 1 0 0 部に添加してペースト状物を調整した。得られたペースト状物を、集電体としての銅箔の表面に塗布し、乾燥した後、1 5 0 °C で減圧乾燥して負極 6

01 を作製した。

【0149】

表1は、実施例1乃至12及び比較例1乃至6で得られたリチウム二次電池の夫々についての充放電性能の評価結果を示すものである。表1は、実施例1、10及び11の結果を基準として各実施例および比較例を比較した値として記載したもので、実施例2～9と12及び比較例1～4は実施例1を基準とし、比較例5は実施例10を基準とし、比較例6は実施例11を基準としたものである。

表1に示した結果から明らかなように、実施例1乃至12に記載の何れの方法で作製した合金材料も、それをリチウム二次電池の負極の構成材料として使用すると、電池容量、充放電クーロン効率及びサイクル寿命の良好な、特にサイクル寿命が格段に良好なりチウム二次電池が達成できることが理解される。

【0150】

【表1】

	容量*1	クーロン効率*2	サイクル寿命*3
実施例1	100	100	100
実施例2	109	106	122
実施例3	105	98	101
実施例4	100	101	107
実施例5	98	99	103
実施例6	100	99	95

実施例 7	9 5	9 3	9 1
実施例 8	1 1 0	1 0 5	1 3 1
実施例 9	1 0 9	1 0 0	1 0 0
実施例 1 2	1 0 1	1 0 0	1 0 1
比較例 1	1 1 1	6 5	4 8
比較例 2	5 9	5 3	1 9
比較例 3	1 1 0	6 2	4 2
比較例 4	1 0 5	4 3	2 3
実施例 1 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
比較例 5	1 0 2	8 7	5 7
実施例 1 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0
比較例 6	1 0 7	7 5	5 1

【0151】

\* 1 3サイクル目の放電電気量から求めた単位重量あたりの値により評価した。なお、実施例2～9と12及び比較例1～4は実施例1を基準とし、比較例5は実施例10を基準とし、比較例6は実施例11を基準として比較評価した。

\* 2 充放電クーロン効率は、次のようにして求めた。

容量試験を施した時の充電電気量に対する放電電気量の割合を計算し、充放電クーロン効率として評価した。なお、実施例 2～9 と 1 2 及び比較例 1～4 は実施例 1 を基準とし、比較例 5 は実施例 1 0 を基準とし、比較例 6 は実施例 1 1 を基準として比較評価した。

\* 3 サイクル寿命は、容量試験で得られた 3 サイクル目の放電電気容量を基準として、0. 5 C (容量/時間の 0. 5 倍の電流) の充放電と、1 0 分の休憩時間からなるサイクル 1 サイクルとして行い、電池容量の 6 0 % を下回ったサイクル回数により評価した。なお、実施例 2～9 と 1 2 及び比較例 1～4 は実施例 1 を基準とし、比較例 5 は実施例 1 0 を基準とし、比較例 6 は実施例 1 1 を基準として比較評価した。

【0 1 5 2】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、粒子形状が揃っていて均一であり、不純物が少なく、優れた特性を有するリチウム二次電池用の電極材を高収率で、安定的に、そして低コストで製造することができる。そして、該電極材の使用は、優れた電池特性を有し、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を低コストで提供することを可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法の一態様を説明する図である。

【図 2】

本発明の電極材の製造方法を実施するに際して使用する製造装置の一例を模式的に示す図である。

【図 3】

本発明の電極材の製造方法を実施するに際して使用する製造装置の他の一例を模式的に示す図である。

【図 4】

本発明の電極構造体の一例の断面を示す概念図である。

【図 5】

本発明のリチウム二次電池の構造の一態様を示す略断面図である。

【図6】

単層式扁平形電池の一例の略断面図である。

【図7】

スパイラル式円筒形電池の一例の略断面図である。

【図8】

本発明の製造方法で得られる電極材をX線回折装置で測定したプロファイル図である。

【符号の説明】

201 反応容器

202、308 添加装置

203 還流装置

1 ガス注入管

205、305 攪拌装置

206、306 温度制御装置

301 反応槽

1 原料添加装置

2 還元剤添加装置

3 混合槽

307 流量調節弁

309 生成物回収容器

400 集電体

401 合金材料

402 結着剤

403 導電補助材

404 活物質層

405 電極構造体

501、601、703 負極

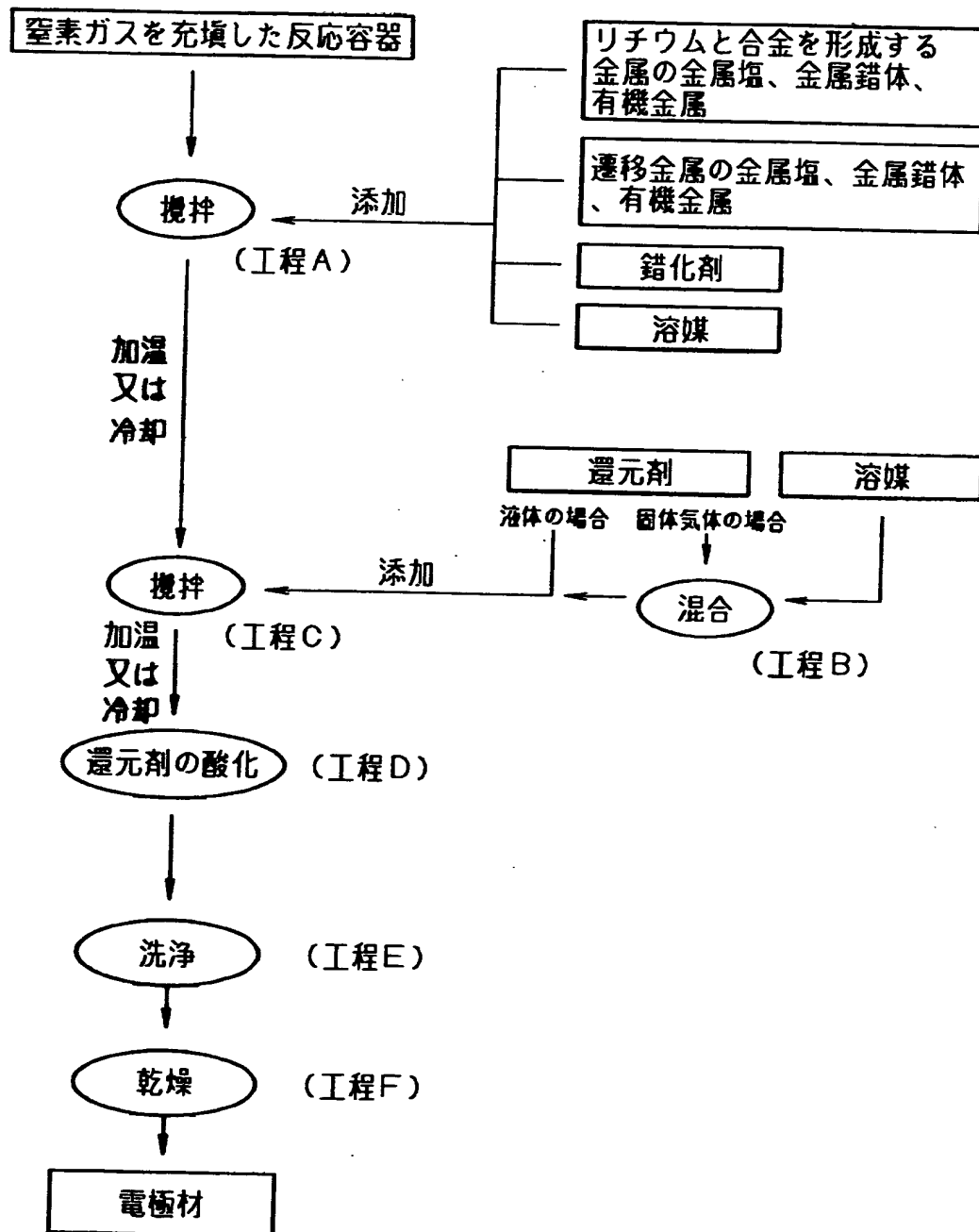
502、603、706 正極

- 503 電解質（電解液）
- 504 セパレーター
- 505、605、708 負極端子
- 506、606、709 正極端子
- 507 電池ケース
- 607、707 セパレーター・電解液
- 610、710 ガスケット
- 701 負極集電体
- 702 負極活物質層
- 704 正極集電体
- 705 正極活物質層
- 711 絶縁板
- 712 負極リード
- 713 正極リード
- 714 安全弁

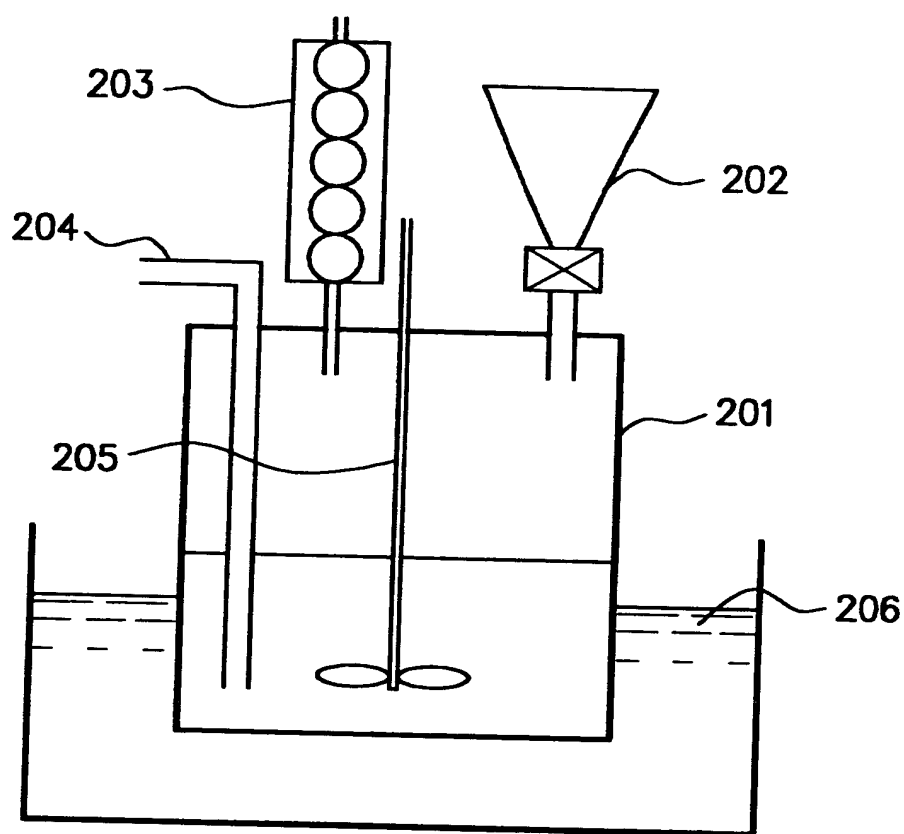


【書類名】 図面

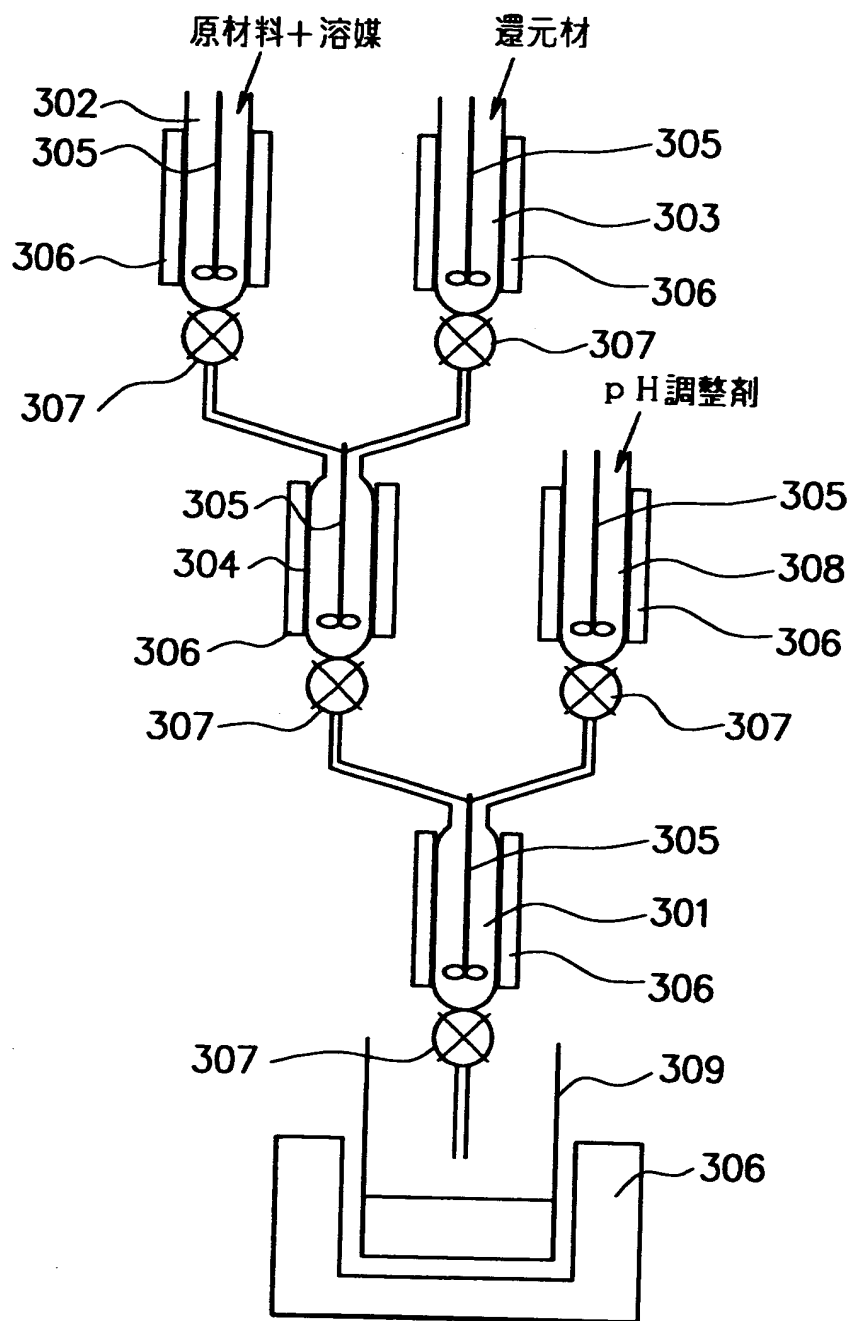
【図1】



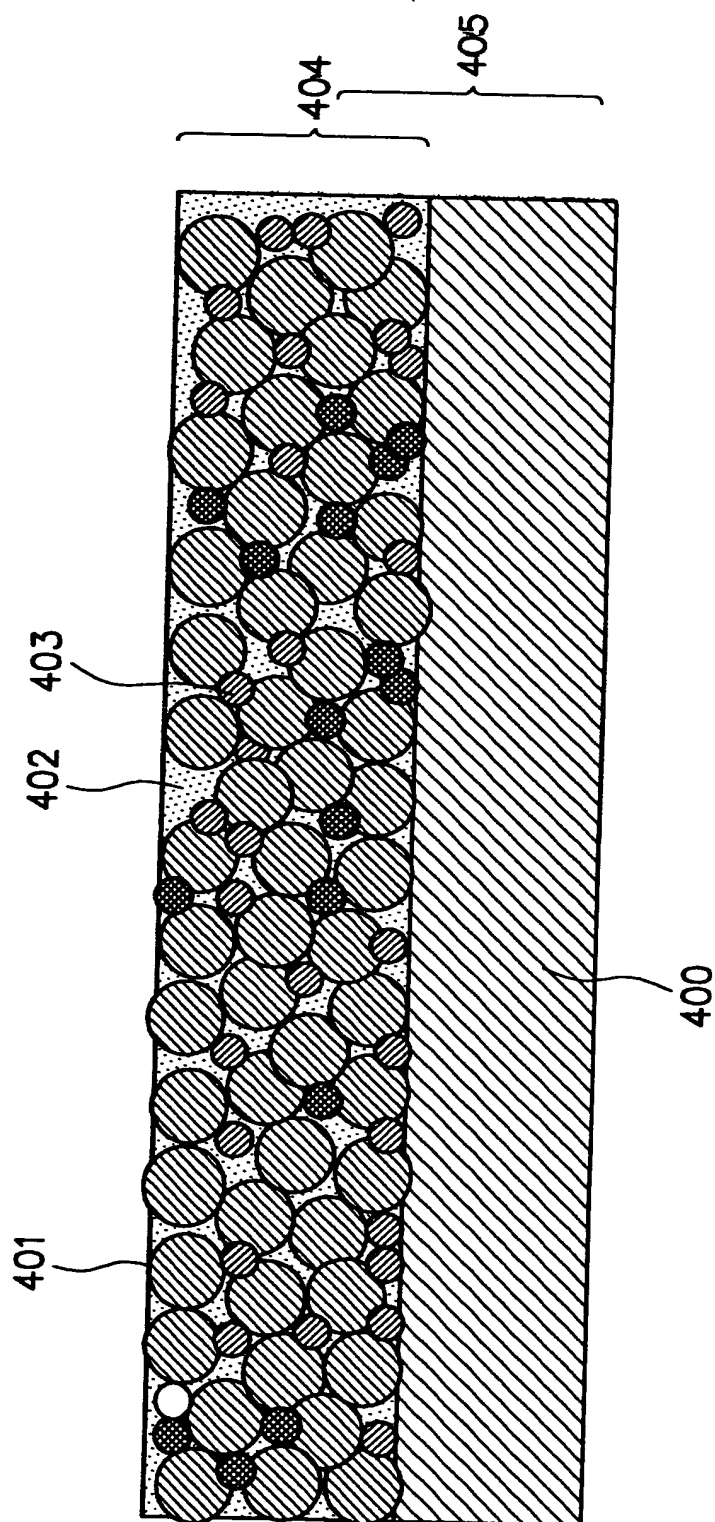
【図2】



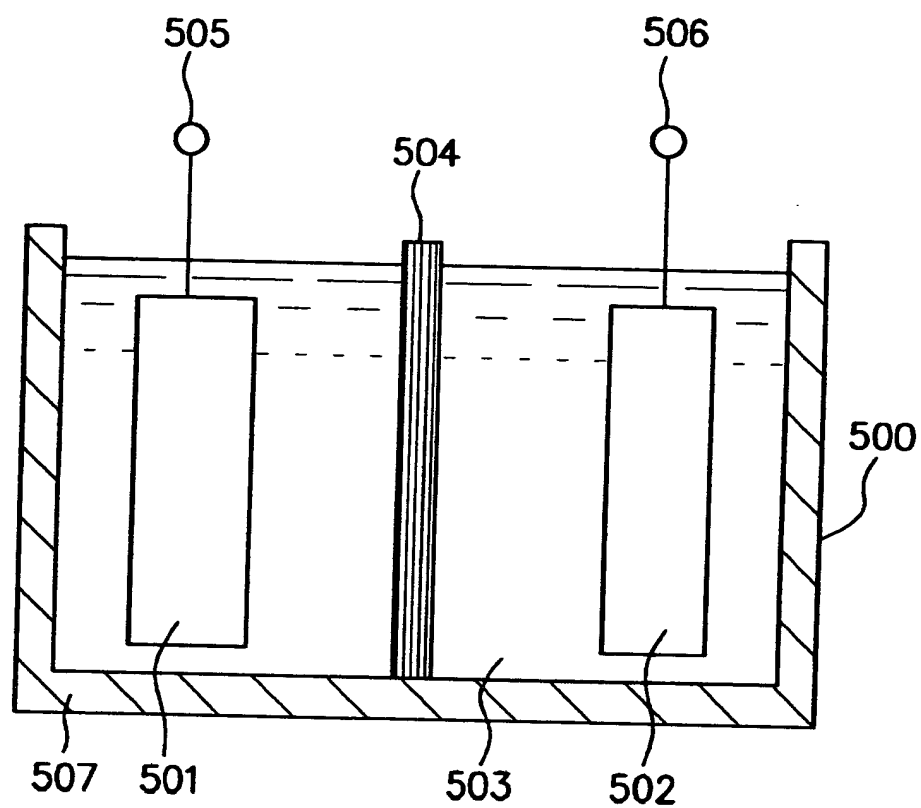
【図3】



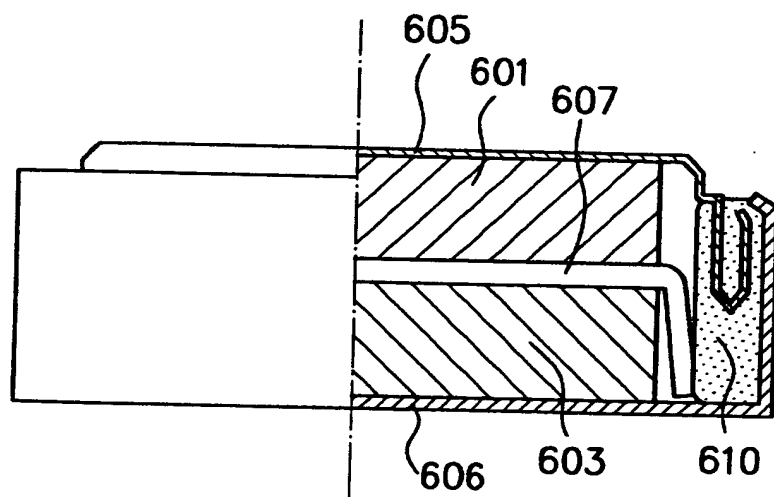
【図4】



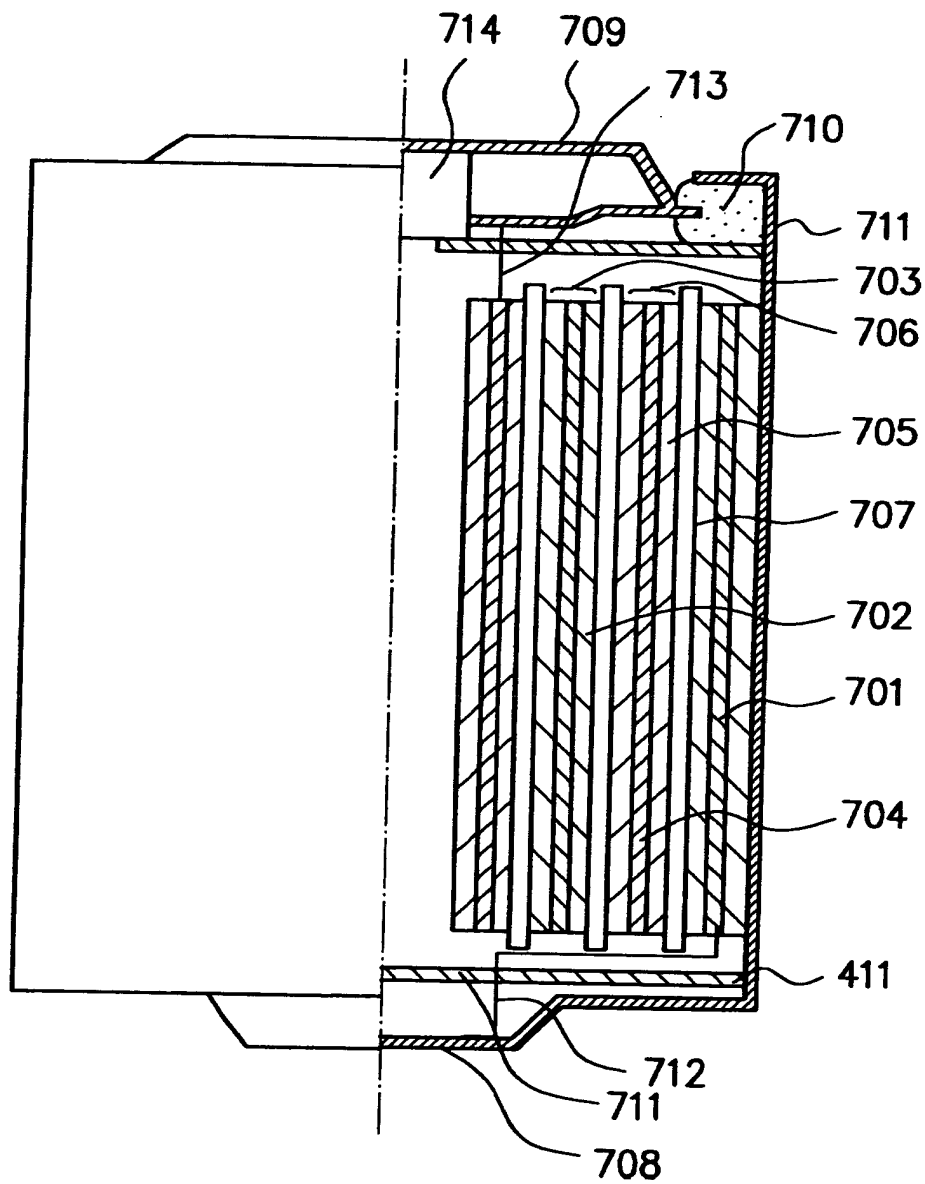
【図5】



【図6】

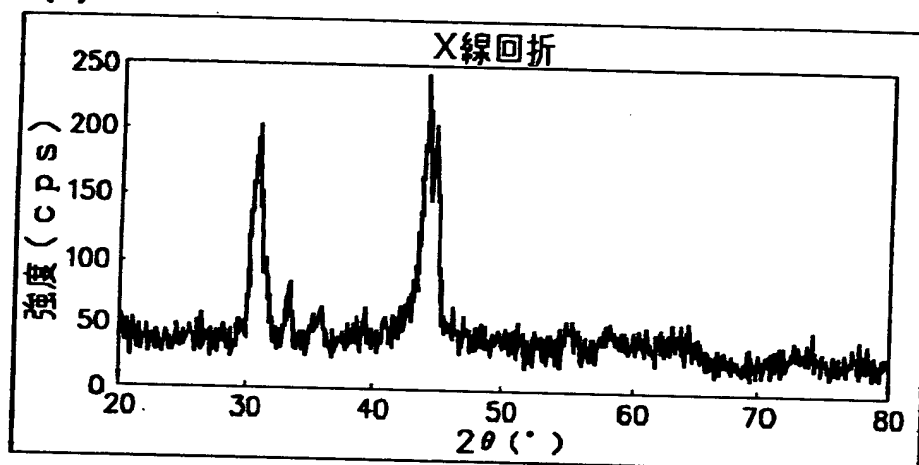


【図7】

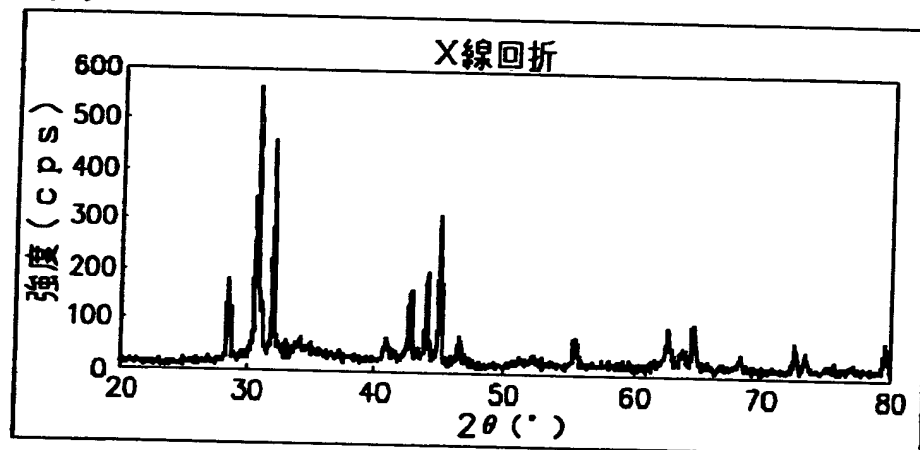


【図8】

(1)



(2)



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 リチウム二次電池の負極構成材料として至適な、粒子形状が揃っていて均一であり、不純物が少なく、優れた特性を有する電極材を高収率で、安定的に製造する方法を提供する。

【構成】 電気化学的にリチウムと合金を形成する金属を含有する金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種の化合物と、遷移金属の金属塩、金属錯体、及び有機金属の中から選ばれる少なくとも1種の化合物と、錯化剤とを溶媒に混合して混合液を得る工程、該混合液と還元剤を混合する工程、該還元剤を酸化し、リチウムと合金を形成する金属の金属イオン及び遷移金属イオンを還元して、金属を析出させる工程、を少なくとも有することを特徴とする。

【選択図】 図1



特2000-069100

特2000-069100

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社